Über die WACKENRODERsche Flüssigkeit und ihren Bildungsmechanismus

Kurt Steinle

1962

Über die Bestandteile der WACKENRODERschen Flüssigkeit und ihren Bildungsmechanismus

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Kurt Steinle

aus

Augsburg

Mai 1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 7. 62

Satz u. Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Allen Förderern

Errare humanum

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1959 bis März 1962 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt

darf ich für seine wertvollen Anregungen und die jederzeit großzügig gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Dem Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich gleichfalls für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. Sterk vom Radiochemischen Labor in Garching für die äußerst entgegenkommende Überlassung von Zählgeräten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0019

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Geschichtliches 3

1. Ergebnisse vor 1900 3

2. Ergebnisse aus dem 20. Jahrhundert 7

a) Mechanismus der WACKENRODERschen Reaktion 7

b) Papiermatographische Trennung von Polythionaten 19

c) Polythionatchemie mit markiertem Schwefel 22

II. Kritische Betrachtungen einiger Mechanismen 30

1. Ältere Vorstellungen 30

2. Jüngere Auffassungen 31

a) Dioxydisulfan 31

b) Schwefel 32

c) Trithionsäure und Thioschwefelsäure 34

III. Eigene Formulierungen 36

1. Die Lösung von Schwefeldioxid in Wasser 36

a) Konstitution 36

b) Disproportionierung 37

2. Die WACKENRODERsche Reaktion 39

a) Der Primärschritt 39

b) Die Entstehung der Tetrathionsäure 41

c) Die Entstehung des Schwefels 42

d) Die Nebenreaktionen 44

3. Einfluß der Acidität auf den Verlauf der WACKENRODERschen Reaktion 45

a) Zusatz von Mineralsäure 45

b) Die Reaktion bei geringer Wasserstoffionenkonzentration . 46

4. Die Chromatographie der Polythionsäuren 47

Seite

C. Beschreibung der Versuche

I. Ausgangsmaterial 49

1. Reinschwefel 49

2. Polythionatdarstellung 49

a) Kaliumtrithionat 49

b) Kaliumpentathionat 49

c) Kaliumhexathionat 50

II. Umsetzung von Schwefel mit schwefliger Säure 50

1. Qualitative Untersuchungen (Versuche 1 bis 7) 50

2. Quantitative Untersuchungen (Versuche 8 und 9) 52

III. Untersuchung der WACKENRODERschen Reaktion bei geringer Acidität 53

1. Arbeitsmethode 53

2. Titrimetrische Untersuchungen (Versuche 10 bis 13) 55

IV. Chromatographie der Polythionsäuren 58

1. Entwickeln und Fixieren (Versuche 14 bis 16) 58

2. Versuchsanordnung und Darstellung der Ergebnisse 62

3. Basische Eluentien (Versuche 17 bis 25) 62

4. Neutrale Eluentien (Versuche 26 bis 31) 63

5. Essigsaure Eluentien (Versuche 32 bis 65) 64

6. Praktische Erprobung essigsaurer Eluentien (Versuche 66 bis 71) 69

7. Trichloressigsaure Eluentien (Versuche 72 bis 84) 72

8. Mineralsaure Eluentien (Versuche 85 bis 88) 74

9. Überchlorsaure Eluentien (Versuche 89 bis 110) 75

Seite

V. Untersuchung der WACKENRODERschen Flüssigkeit 78

1. Durch Chromatographie (Versuche 111 bis 117) 78

2. Quantitative Auswertung von Polythionatchromatogrammen (Versuche 118 bis 120) 83

3. Untersuchungen mit ^{35}S (Versuche 121 bis 123) 84

D. Zusammenfassung 89

E. Literaturverzeichnis 91

Abkürzungen:

Es stehen

W.F. für WACKENRODERsche Flüssigkeit,
W.R. für WACKENRODERsche Reaktion.

A. Aufgabenstellung

Nachem die sich über mehr als hundert Jahre erstreckende bewegte Diskussion um die Vorgänge in der WACKERRODERschen Flüssigkeit eine Zeit lang zur Ruhe gekommen zu sein schien, brachten die Anwendung radioaktiven Schwefels sowie die analytischen Möglichkeiten der Papierchromatographie es mit sich, daß in der Literatur wieder neue und oft einander widersprechende Aussagen über Zusammensetzung und Zustandekommen dieses Reaktionsgemisches auftauchten.

Es erschien daher erstrebenswert, mit Hilfe von Radioisotopen und der Papierchromatographie zu versuchen, die Widersprüche aufzuklären und ihre Ursachen klarzustellen.

In der vorliegenden Arbeit sollte daher ein chromatographisches Verfahren zur Trennung von Polythionsäuren entwickelt werden, das die Zusammensetzung der analysierten Proben mit Sicherheit richtig, das heißt ohne Veränderung während der Chromatographie und unabhängig von der Acidität der zu untersuchenden Lösung wiedergibt. Ferner sollten die Reaktionen zwischen H_2S und SO_2 in wässriger Lösung mit Hilfe aktiver Ausgangsmaterialien untersucht werden, insbesondere die Herkunft des dabei entstehenden elementaren Schwefels.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Geschichtliches

1. Ergebnisse vor 1900

Die zu Schwefel führende Reaktion

$$2\ H_2S\ +\ SO_2 \longrightarrow 3\ S\ +\ 2\ H_2O \qquad (1)$$

ist bereits 1798 von C.L.BERTHOLLET im Rahmen einer Arbeit über Schwefelwasserstoff und seine Reaktionen untersucht worden [1]. Schon J.DALTON erwähnt, daß dabei als Nebenprodukt eine Säure entsteht [2]. Diese Säure hält Th.THOMSON in einer Arbeit über "Eine neue Säure aus der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure" für "Schwefelwasserstoffsulfit" [3].

Beim Versuch, schwefeldioxidhaltige Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nach (1) zu reinigen, entdeckte auch H.WACKENRODER 1846 die Entstehung eines wasserlöslichen, nicht flüchtigen Produktes, das er als Pentathionsäure indentifizierte [4,5].

Sie soll nach

$$5\ SO_2\ +\ 5\ H_2S \longrightarrow S_5O_5\ +\ 5\ H_2O\ +\ 5\ S \qquad (2)$$

entstehen. Er läßt aber die Möglichkeit offen, daß es sich dabei auch um eine Anlagerungsverbindung von Schwefelwasserstoff an Tetrathionsäure handeln könne. Er gibt eine Vorschrift zur Darstellung der Säure, nach der man in wässrige Schwefeldioxidlösung Schwefelwasserstoff im Überschuß einleitet und dann den Überschuß durch Erwärmen entfernt. Der kolloide Schwefel soll durch Digerieren mit Kupferpulver entfernt werden [6]. H_2S-Überschuß, Wärme und Schwermetall wurden später als ausbeutemindernd erkannt. Trotzdem gelang es H.LUDWIG [7] 1847, nach dieser Vorschrift ein Gemisch der Barium- und Kaliumsalze von Tetra- und Pentathionsäure darzustellen. F.KESSLER [8,9] kann 1848 durch Fällung mit Quecksilberchlorid nachweisen, daß in der W.F. tatsächlich Pentathionsäure neben Tetrathionsäure vorliegt. Auch A.SOBRERO und B.SELMI [10,11] arbeiten "Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure" und kommen 1850 zu dem Ergebnis, daß W.F. nebeneinander Tetra- und Pentathionsäure enthält. Außerdem stellen sie zum ersten Mal fest, daß Schwefelwasserstoffunterschuß das Ausbeuteverhältnis auf Kosten des Schwefels zugunsten der Polythionsäuren verschiebt. Im gleichen Jahre

bestätigen die Entdecker des Tetrathionates J.FORDOS und A.GELIS [12,13] die Versuche von A.SOBRERO und B.SELMI und von H.WACKENRODER.

D.MENDELEEV [14,15] schlägt 1870 für die Polythionsäuren die Konstitution von Sulfonsäuren des Schwefelwasserstoffes und der Polyschwefelwasserstoffe vor und sucht diese Ansicht durch den Vergleich von Reaktionen der Polythionsäuren mit denen der organischen Sulfonsäuren und der Dicarbonsäuren zu erhärten. Ferner sagt er als möglichen Syntheseweg für Polythionate die Umsetzung von Schwefelchloriden mit Sulfit oder Thiosulfat voraus, der allerdings 22 Jahre vorher von M.J.FORDOS und A.GELIS [16] bei Kontrolle einer Arbeit von M.E.PLESSY [17] für das Trithionat schon beschritten wurde. Auch im Jahre 1870 setzt sich C.W.BLOMSTRAND [18] in einem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft "Zur Kenntnis der gepaarten Säuren des Schwefels" mit Typen- und Radikallehre auch im Hinblick auf die Polythionsäuren auseinander und liefert als Konstitutionsbeweis eine Synthese aus Sulfid und Chlorsulfonat. W.SPRING [19] kann 3 Jahre später die Polythionatsynthese aus Schwefelchloriden auf das Pentathionat ausdehnen, während seine Tetrathionatsynthese aus Dischwefeldichlorid und Sulfit nur Trithionat liefert. 1879 allerdings, nachdem es nicht gelang, Pentathionsäure mittels Natriumamalgam zu Thiosulfat und Disulfanmonosulfonsäure aufzuhydrieren, kommt W.SPRING [20] in einer sehr ausführlichen Kritik an den Arbeiten seiner Vorgänger zu dem Schluß, daß in der W.F. als einzige Polythionsäure Tetrathionsäure nach

$$SO_2 + H_2O + S \longrightarrow HSSO_3H \qquad (3)$$

$$SO_2 + 2\,HSSO_3H \longrightarrow H_2SO_2 + H_2S_4O_6 \qquad (4)$$

entstehe, und nur durch physikalisch gelösten Schwefel Pentathionsäure vorgetäuscht werde. Als Beweis für seinen Mechanismus führt der Autor einerseits an, daß auch beim Kochen von Schwefelblüte mit schwefliger Säure Tetrathionsäure entstehe, andererseits, daß W.F. Indigo entfärbe, was nur "Hydroschweflige Säure" (damals noch H_2SO_2 formuliert) vermöge. Im gleichen Jahr untersuchen J.STINGL und T.MORAWSKI [21] die W.R. im Hinblick auf die Schwefelgewinnung, finden aber dabei wie vor W.SPRING alle Bearbeiter Pentathionsäure. Im nächsten Jahr weist F.KESSLER [22], W.SPRINGS Kritik an seinen Ergebnissen heftig zurück, worauf dieser nicht weniger gereizt entgegnet [23].

E.PFEIFFER [24] diskutiert daraufhin das Für und Wider des aufgeworfenen Problems und weist auf Arbeiten hin, die von W.SPRING nicht berücksichtigt worden sind. T.TAKAMATSU und W.SMITH [25,26] endlich wiederholen die Versuche von W.SPRING und kommen zu entgegengesetzten Resultaten. Obwohl es 1881 V.LEWES [27] durch partielle Neutralisation WACKENRODERscher Flüssigkeit, Eindunsten und Kristallauslese sogar gelungen war, Pentathionat in fester Form annähernd rein zu gewinnen, verteidigt W.SPRING [28] 1882 in einer weiteren umfassenden und scharfen Polemik "Über die Nichtexistenz der Pentathionsäure" seinen kaum noch zu haltenden Standpunkt. S.SHAW und W.SMITH [29] wiederholen im nächsten Jahr die Pentathionatdarstellung, bestätigen das positive Ergebnis und geben die kristallographischen Daten ihres Produktes. Sie bemerken auch erstmals die gute Beständigkeit der Pentathionsäure im freien Zustand und finden, daß auch bei genauer Einhaltung der SPRINGschen Arbeitsweise mit Indigo keine dithionige ("hydroschweflige") Säure in der W.F. festzustellen ist. Die Verfasser konstatieren allerdings auch, daß die Darstellung des Pentathionates nicht immer gelingt. Den Grund für diese mangelnde Reproproduzierbarkeit finden T.CURTIUS und F.HENKEL [30,31] in der Tatsache, daß sich die Pentathionsäure beim Neutralisieren der W.F. mit Bariumkarbonat quantitativ zersetzt und nützen diesen Umstand zu einer präparativen Darstellung von Tetrathionat. Den letzten Zweifel an der Zusammensetzung der W.F. räumt im Jahre 1888 H.DEBUS [32,33] aus. Er präpariert das Gemisch in einem mehrere Wochen dauernden, häufig unterbrochenen Prozeß und erhält so mehrere Liter einer Lösung, wie man sie heute günstiger unter Eiskühlung in zwei Stunden herstellen würde. Durch Konzentrieren in der Kälte bringt er den Schwefel zum Ausflocken und gewinnt ein klares, farbloses Filtrat, das er mit der nach dem Titer einer Probe berechneten Menge Kaliumazetat abstumpft. Beim Eindunsten in der Kälte erhält er Kristalle verschiedener Tracht, die sich manuell auslesen lassen, neben sehr wenig Mutterlauge. Der große Fortschritt besteht darin, daß H.DEBUS sein rohes Pentathionat aus angesäuerter Lösung umkristallisiert, wodurch er es zur absoluten Reinheit bringt (Sein Produkt ist, scharf getrocknet, über Monate haltbar). Aus den Mutterlaugen kann er eine geringe Menge eines Salzes isolieren, dessen Analyse einen Schwefelwert von fast 6 Mol^{-1} liefert. Als Mechanismus der Bildung der W.R. postulierte H.DEBUS ein vielstufiges Gleichgewicht unter Beteiligung von Reaktionen höherer Ordnung z.B.:

$$3\ [2(K_2S_5O_6)\cdot 3\ (H_2O)] \rightleftharpoons 6\ K_2S_4O_6 + 5\ S + 9\ H_2O \qquad (5)$$

$$2\ K_2S_4O_6 \longrightarrow K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6 \qquad (6)$$

$$2\ K_2S_3O_6 \longrightarrow K_2S_4O_6 + K_2SO_4 + SO_2 \qquad (7)$$

$$H_2SO_4 + 3\ H_2S \longrightarrow 4\ S + 4\ H_2O \qquad (8)$$

Der Schwefel aus (8) kann in (5) eingehen. Primärprodukt ist Tetrathionsäure nach:

$$3\ SO_2 + H_2S \longrightarrow H_2S_4O_6 \qquad (9)$$

Über die Konstitution der Polythionsäuren weicht seine Meinung von den MENDELEEV'- BLOMSTRANDschen Gedankengängen ab; den Polythionatsynthesen aus Schwefelchloriden und Sulfit spricht er die Beweiskraft ab, da auch bei der bloßen Hydrolyse der Schwefelchloride Polithionsäuren entstünden. Vielmehr müßten die Polythionate analog dem Sulfit eine Metall-Schwefel-Bindung enthalten, da sie sich wie dieses "aufschwefeln" ließen. Da Tetrathionat durch Kaliumentzug aus Thiosulfat entstehe und ferner Trithionat sich nicht reversibel zum Dithionat "entschwefeln" lasse, seien die Polythionate folgendermaßen zu formulieren:

Trithionat:	$K\cdot SO_2\ O\text{-}S\ SO_2\ OK$
Tetrathionat:	$K\cdot S\cdot SO_2\ O\text{-}S\ SO_2\ OK$
Pentathionat:	$K\cdot S_2\cdot SO_2\ O\text{-}S\ SO_2\ OK$
Hexathionat:	$K\cdot S_3\cdot SO_2\ O\text{-}S\ SO_2\ OK$

Als weiterer Beweis gilt die Analogie in der Basenempfindlichkeit zwischen Disulfan und Pentathionsäure.

Die Reproduzierbarkeit der DEBUSschen Versuche bestätigen 1890 A.FOCK und K.KLYSS [34], die nach dessen Vorschrift reine Polythionate darstellen, um deren kristallographische und physikalische Daten zu messen.

2. Ergebnisse aus dem 20. Jahrhundert

a) Mechanismus der W.R.

Seit der Jahrhundertwende steht die Beschäftigung der Chemie mit der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, soweit sie nicht rein technischen Zwecken wie Schwefelgewinnung oder Gasreinigung dient, im Zeichen der Aufhellung des Mechanismus dieser Reaktion.

W.R.LANG und C.M.CARSON [35] erhalten 1905 bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid mit wenig Wasser unter Kühlung nahezu polythionatfreien Schwefel, der sich erst bei Zimmertemperatur in Kontakt mit den Gasen in plastischen Schwefel und Polythionsäuren umwandelt. Sie schließen daraus, daß Polythionsäuren erst bei höherer Temperatur aus Schwefel und Schwefeldioxid entstehen. 1906 glaubt W.SPRING [36,37] in der W.F. ein Oktaschwefelhydrat nachweisen zu können, außerdem bestreitet er noch einmal die Existenz der Pentathionsäure mit der Begründung, daß man bei sehr intensiver Belichtung darin eine Trübung erkenne. Eine sehr ausführliche Arbeit über die Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff bringt E.HEINZE [38] 1919. Es sollen folgende Reaktionen ablaufen:

$$H_2SO_3 + H_2S \rightleftharpoons H_2SO_2 + H_2SO \qquad (10)$$

$$H_2SO_2 + H_2S \rightleftharpoons 2\,H_2SO \qquad (11)$$

$$H_2SO \longrightarrow H_2O + S \qquad (12)$$

$$H_2SO_2 + SO_2 \rightleftharpoons H_2S_2O_4 \qquad (13)$$

$$H_2SO + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (14)$$

$$H_2S_2O_4 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + H_2O \qquad (15)$$

$$H_2S_4O_6 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + H_2SO_3 \qquad (16)$$

Diese Reaktionsfolge will der Autor allerdings nur als Arbeitshypothese betrachtet wissen. Für sicher erwiesen hält er aber das Auftreten eines Zwischenproduktes, das mit Schwefelwasserstoff Schwefel, mit schwefliger Säure oder einem Folgeprodukt derselben wie z.B. Schwefelmonoxid, Polythionsäuren liefert.

1921 untersuchen E.H.RIESENFELD und G.W.FELD [38] die W.R., allerdings mittels dubioser Analysenmethoden, obwohl schon ein Jahr vorher A.KURTENACKER und A.FRITSCH [40,41] ihre ersten brauchbaren Titrationsverfahren veröffentlicht hatten. Sie bestimmen die Ausbeute in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis des Ausgangsmaterials und die Veränderung ihrer Lösungen im Verlauf von zwei Wochen. Dabei kommen sie zu folgendem Reaktionsschema mit der Zwischenverbindung SO oder deren Hydrat:

$$SO \rightleftharpoons S_2O_2 \rightleftharpoons S_5O_5 \qquad (17)$$

$$3\,(SO) + SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2S_4O_6 \qquad (18)$$

$$(SO) + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2S_3O_6 \qquad (19)$$

$$(SO) + H_2S \longrightarrow 2\,S + H_2O \qquad (20)$$

Zwischen den Polythionsäuren sollen labile Gleichgewichte bestehen. Daß die Tetrathionsäure als die unbeständigste Verbindung der Reihe genannt wird, disqualifiziert die Arbeit. Schon im Jahr darauf weisen denn auch W.FOERSTER und A.HORNIG [42] ihren Vorgängern Versuchsfehler nach und stellen die Reihenfolge der Polythionatbeständigkeit richtig. Sie nehmen eine Primärreaktion an nach:

$$H_2S + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (21)$$

Mit Schwefelwasserstoff gibt das Zwischenprodukt Schwefel, mit Schwefeldioxid soll es durch "Polymerisation" Pentathionsäure geben. Durch folgende Zersetzungsvorgänge soll die empirische Zusammensetzung der W.F. zustandekommen:

$$S_5O_6^{--} \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + S \qquad (22)$$

$$S_4O_6^{--} \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + S \qquad (23)$$

$$S_3O_6^{--} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{--} + S_2O_3^{--} + 2\,H^+ \qquad (24)$$

$$S_2O_3^{--} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S \qquad (25)$$

Die nächste Arbeit, die sich mit der W.R. im alkalifreien Milieu befaßt, verfassen 1927 H.BASSET und R.G.DURRANT [43] unter dem Titel "Die Beziehungen der Schwefelsäuren zueinander. Hydrolyse des Schwefels. Sulfoxylsäure." Darin ziehen die Verfasser aus sehr indirekten Versuchen (Biochromatoxydation von Schwefel in Gegenwart von Silberionen, Reduktion von Plumbit mit Rongalit, Reduktion von Sulfat mit Sulfid) recht weitgehende Schlüsse auf die Vorgänge in der W.F. Die Schwefelhydrolyse verlaufe nach:

$$2\,S + 2\,H_2O \longrightarrow H_2S + S(OH)_2 \qquad (26)$$

Schwefeldihydroxid sei auch die Schlüsselverbindung in der W.F.:

$$H_2S + H_2S_2O_5 \rightleftharpoons S(OH)_2 + HOSOSOH \qquad (27)$$

$$HOSOSOH + H_2O \rightleftharpoons 2\,S(OH)_2 \qquad (28)$$

Nach der Rückreaktion von (26) kann hieraus Schwefel entstehen der sich mit schwefliger Säure zur Thioschwefelsäure umsetzt und weiter zur Trithionsäure:

$$S + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_3 \qquad (29)$$

$$H_2S_2O_3 + 4\,SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,H_2S_3O_6 \qquad (30)$$

Hieraus sollen sich durch "Aufschwefelung" - (22), (23) - die höheren Polythionsäuren bilden. Die Konstitution der Polythionate soll nicht eindeutig sein. Die Trithionsäure habe 2 tautomere Formen, denn bei ihrer Hydrolyse entstehe Schwefelwasserstoff:

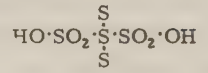
$$HO{\cdot}SO_2{\cdot}S{\cdot}SO_2{\cdot}OH \rightleftharpoons HS{\cdot}SO_2{\cdot}O{\cdot}SO_2{\cdot}OH$$

Tetrationsäure werde durch folgende beiden Formeln gleich gut wiedergegeben:

$$HO{\cdot}SO_2{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}SO_2{\cdot}OH$$

$$HO{\cdot}SO_2{\cdot}S(S)SO_2{\cdot}OH$$

Der Pentathionsäure wird die Struktur



zugeschrieben.

Mit H.BASSETs Ansichten setzen sich im folgenden Jahr F.FOERSTER und E.KIRCHEISEN [44] auseinander. Sie finden beim Studium der Reaktion

$$2\ MeSH + 4\ MeSO_3H \longrightarrow 3\ Me_2S_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (31)$$

unter bestimmten Bedingungen auch Trithionat und schließen daraus, daß folgende Reaktion ablaufe:

$$SO + 2\ HSO_3^{--} \longrightarrow S_3O_6^{--} + H_2O \qquad (32)$$

Trithionat sei auch in saurer Lösung die erste Polythionsäure, die durch "Aufschwefelung" in die höheren übergehe. Der Primärvorgang sei aber nicht wie von BASSET beschrieben (27, 28), sondern so:

$$H_2S + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (21)$$

$$H_2O + H_2S_2O_2 + H_2SO_3 \rightleftharpoons 3\ H_2SO_2 \qquad (33)$$

Es lasse sich aber die Möglichkeit nicht völlig ausschließen, daß die Primärreaktion in der W.F. folgende sei:

$$SO + 2\ HSSO_3^{-} \longrightarrow S_5O_6^{--} + H_2O \qquad 34)$$

O. von DEINES und H.GRASSMANN [45] versuchen 1934 die "Aufschwefelung" von Trithionsäure mit feinverteiltem und mit "naszierendem" Schwefel. Der negative Ausgang der Versuche widerlegt H.BASSETs Mechanismus. Die Verfasser folgern, daß die Polythionsäuren aus Thiosulfat und einem Zwischenprodukt gebildet werden, das dadurch charakterisiert sei, daß es in Gegenwart von Formaldehyd Indigo bleibend entfärbe. Thioschwefelige Säure sei das fragliche Produkt das nach

$$H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (21)$$

entstehe. Der Weg zur Pentathionsäure, als der ersten Polythionsäure die entstehe, gehe über Thiosulfat und Schwefeldihydroxyd:

$$H_2SO_3 + H_2S_2O_2 \longrightarrow H_2S_2O_3 + H_2SO_2 \quad (35)$$

$$H_2SO_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + 2\,H_2O \quad (36)$$

Die übrigen Polythionsäuren sollen dann durch Sulfitabbau entstehen. Schwefeldihydroxyd und Thiosulfat würden noch durch weitere Reaktionen gebildet:

$$H_2S_2O_2 + H_2S \longrightarrow H_2SO_2 + H_2S_2 \quad (37)$$

$$H_2SO_2 + H_2S \longrightarrow 2\,S + 2\,H_2O \quad (38)$$

$$S + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 \quad (29)$$

$$2\,H_2SO_2 \longrightarrow H_2S_2O_3 + H_2O \quad (39)$$

Die "Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfit" studiert 1935 J.JANICKIS. Er findet anfänglich Thiosulfat und Trithionat und im weiteren Verlauf der Reaktion mit steigender Wasserstoffionenkonzentration auch höhere Polythionsäuren, deren Bildung durch Thiosulfatzusatz begünstigt wird:

$$H_2SO_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + 2\,H_2O \quad (35)$$

Die Trithionatbildung soll auf zwei Wegen erfolgen:

$$H_2SO_2 + 2\,HSO_3^- \longrightarrow S_3O_6^{--} + 2\,H_2O \quad (32)$$

$$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \longrightarrow S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+$$

Eine neue Aera in der Erforschung der W.R. beginnt mit den Versuchen von H.STAMM und Mitarbeitern, eine Analogie zwischen dieser und der Verseifung von Derivaten des Dioxydisulfans (von den Verfassern "Thioschweflige Säure" genannt) zu konstruieren. Mit H.WINTZER [47] veröffentlicht er 1938 die Ergebnisse der Verseifung von Dimethoxydisulfan mit verdünnter Salzsäure. Er erhält Pentathionsäure, Schwefel, schweflige Säure und auch Schwefelwasserstoff, betont aber, daß die Ausbeute an Pentathionsäure zu hoch sei,

als daß diese ein Folgeprodukt von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure sein könne. Bei der Verseifung in Salpetersäure in Gegenwart von Silberionen resultiert ein roter Niederschlag der Zusammensetzung $AG_2S \cdot Ag_2SO_3$, woraus auf das Gleichgewicht

$$H_2S_2O_2 + H_2O \longrightarrow H_2S + H_2SO_3 \qquad (41)$$

geschlossen wird.

Die nächste Veröffentlichung von H.STAMM zusammen mit M.GOEHRING [48] ein Jahr später versucht den Beweis für die Entstehung von Dioxydisulfan aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure (41) zu erbringen. Dioxydisulfan sei ein Oxydationsmittel, da es in der W.F. Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiere:

$$H_2S_2O_2 + H_2S \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O \qquad (42)$$

Da Kaliumjodid zu Jod und Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff oxydiert werden, wenn man sie in wasserfreier Ameisensäure gleichzeitiger Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff aussetzt, sei die Bildung von Dischwefeldihydroxid bewiesen:

$$H_2S_2O_2 + 2\,HJ \longrightarrow J_2 + 2\,H_2O + 2\,S \qquad (43)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\,HN_3 \longrightarrow 3\,N_2 + 2\,S + H_2O \qquad (44)$$

Des weiteren wird die Zusammensetzung der W.F. im Hinblick auf die Entstehung aus Dischwefeldihydroxid erörtert. Ausführlich wird die Vorstellung der Autoren vom Mechanismus der W.R. im 2. Teil der Arbeit [49] aus dem gleichen Jahre dargelegt:

$$H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (41)$$

$$H_2S_2O_2 + H_2S \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O \qquad (42)$$

$$S + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 \qquad (25)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + 2\,H_2O \qquad (45)$$

$$H_2S_4O_6 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3 \qquad (40)$$

$$H_2S_4O_6 + H_2S \longrightarrow S + 2\,H_2S_2O_3 \qquad (45a)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_6O_6 + 2\,H_2O \qquad (46)$$

$$H_2S_6O_6 \longrightarrow H_2S_5O_6 + S \qquad (47)$$

Zur gleichen Zeit schlagen N.S.NIKOLAJEW, N.A.IWANOW und K.S.AKULOWA [50] einen Mechanismus für die Entstehung des Schwefels in der W.F. vor, den sie aus kenetischen Messungen ableiten wollen:

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftharpoons H_4S_3O_2 \qquad (48)$$

$$2\,H_4S_3O_2 \longrightarrow 3\,S_2 + 4\,H_2O \qquad (49)$$

1940 setzen H.STAMM, W.MAGERS und M.GOEHRING ihre Arbeit "über den Bildungsmechanismus der Polythionsäuren" damit fort, daß sie einerseits neben einer Natriumdisulfitlösung ein Gemisch von Natriumsulfid und Natriumthiosulfat in Salzsäure einfließen lassen und andererseits Thiosulfat mit Dimethoxydisulfan umsetzen. Daß der Verlauf der Ausbeutekurven, gegen die Thiosulfatkonzentration aufgetragen, für niedrige Konzentrationen in beiden Fällen ähnlich ist, nehmen die Verfasser als Beweis, daß beide Reaktionen über das gleiche Zwischenprodukt, also Dimethoxydisulfan, verlaufen. Die Abweichungen bei höheren Konzentrationen erklären sie damit, daß Thiosulfat beim Ansäuern ohnehin beträchtliche Mengen Polythionsäuren liefert.

Diese Theorie, so behauptet J.J.SILBERMAN [52] im gleichen Jahr, erkläre die Ergebnisse der Autoren nicht und gibt einen Mechanismus an, der die Versuche von H.STAMM und M.GOEHRING besser deuten lasse. Bei seinen Formeln (hier nach C.A. dargestellt) mußten offenbar Stöchiometrie, Redox- und Ladungsbilanz den Gesetzen des Marxismus-Leninismus weichen:

$$2\,H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow 3\,HSOH \qquad (50)$$

$$3\,HSOH \longrightarrow 3\,H_2O + S_3 \qquad (51)$$

$$HSOH + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (52)$$

$$HSOH + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + H_2O + 2\,H^+ \qquad (53)$$

$$HSOH + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + H_2O + 2\,H^+ \qquad (54)$$

Die Tetrathionatentstehung soll über die Dimerisierung eines intermediären "Thiomonothionations" verlaufen nach:

$$HSOH + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + H_2O + H_2S \qquad (55)$$

Bei höherer Temperatur seien noch folgende Reaktionen möglich:

$$HSOH + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2S \qquad (56)$$

und

$$HSOH + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_6 + H_2O + H_2S \qquad (57)$$

1941 setzt H.STAMM mit O.SEIPOLD und M.GOEHRING [53] seine Erforschung der W.F. mit kinetischen Messungen an den Systemen Polythionsäuren - schweflige Säure und Polythionsäuren - Thiosulfat in saurer Lösung fort. Die gefundenen Umsetzungen sind:

$$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \qquad (40)$$

$$S_5O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \qquad (58)$$

$$S_6O_6^{--} + HSO_3^- \longrightarrow S_5O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \qquad (59)$$

Reaktion (59) sei irreversibel. Bei aequimolarer Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sei (58) die Hauptreaktion. Alle drei Vorgänge zeigen positiven Salzeffekt.

Die nächste Arbeit von M.GOEHRING, H.STAMM und U.FELDMANN [54] von 1942 behandelt die Hydrolyse von Schwefelchloriden durch schweflige Säure und Thioschwefelsäure. Mit Dichlordisulfan verlaufen die Reaktionen analog zur Umsetzung des Methanolates:

$$S_2Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2S_2O_2 + 2\,HCl \qquad (60)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_4O_6 + 2\,H_2O \qquad (45)$$

$$H_2S_4O_6 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3 \qquad (40)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_6O_6 + 2\,H_2O \qquad (46)$$

Die Umsetzung des Dichlorsulfanes liefert:

$$SCl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow S(OH)_2 + 2\,HCl \qquad (61)$$

$$H_2SO_2 + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + 2\,H_2O \qquad (32)$$

$$H_2SO_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + 2\,H_2O \qquad (36)$$

H.STAMM [55] schließt seine Beschäftigung mit der W.R. mit einem zusammenfassenden Bericht über seine und seiner Mitarbeiter Versuche 1942 ab.

M.GOEHRING [56] dagegen dehnt ihre Analogiereaktionen zur W.R. 1943 auf die Schwefelbromide und Schwefelcyanide aus. Interessanterweise läuft die Umsetzung von Rhodancyan mit schwefliger Säure glatt zu Sulfat, Cyanid und Rhodanid, ohne Thiosulfat oder Polythionate zu liefern.

M.GOEHRING führt diese Abweichung auf eine postulierte nichtlineare Konstution des Ausgangsmaterials zurück. Eine einfachere Erklärung wäre allerdings die, daß bei allen diesen Reaktionen nicht primär Hydrolyse eintritt, sondern die Liganden am Schwefel direkt durch die nukleophilen Ionen ersetzt werden, die die Endprodukte liefern. Beim Rhodancyan entsteht dann durch Angriff eines Sulfitions Cyanid und Rhodanschwefelsäure, die ihrerseits sehr hydrolysenempfindlich ist:

$$CN\text{-}S\text{-}CN + HSO^- \longrightarrow CN^- + NCSSO_3H \qquad (61a)$$

$$NCSSO_3H + OH^- \longrightarrow H_2SO_4 + SCN^- \qquad (62)$$

Eine solche Formulierung läßt allerdings nur mehr einen sehr indirekten Schluß auf die Reaktionen in der W.F. zu.

Die Autorin [57] weist 1947 auch für Diäthoxysulfan und Bisdiäthylaminosulfan eine der W.F. analoge Reaktion mit schwefliger Säure und Thioschwefelsäure nach. Rongalit dagegen liefere mit Sulfit Dithionit und mit Thioschwefelsäure schweflige Säure und thioschweflige Säure:

$$H_2SO_2 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_2O_2 + H_2SO_3 \qquad (63)$$

M.GOEHRINGs Ansicht einer intermediären Hydrolyse der Verbindungen des zweiwertigen Schwefels bei der Reaktion mit Thiosulfat im wässrigen Milieu hält A.FAVA [52] dadurch für bestätigt, daß ihm die Synthese von Polythionaten

aus Natriumthiosulfat und Chlorsulfanen im wasserfreien Milieu nicht gelingt.

Zum Abschluß bringt M.GOEHRING [59] ihre Arbeit über das Problem der W.F. 1952 mit einem nunundreißigseitigen Aufsatz über "Die Chemie der Polythionsäuren", in dem sie noch einmal alle Argumente für ihre Theorie der primären Entstehung von Dioxydisulfan zusammenfaßt.

Im gleichen Jahre noch untersuchen aber E.WEITZ et al [60] die Säurezersetzung von Thiosulfat und kommen zu dem Ergebnis, daß in Gegenwart und Abwesenheit von Dichlordisulfan dieselben Produkte entstehen. Sie bedienen sich zur Analyse allerdings der fraktionierten Fällung mit Benzidin, die angesichts der Empfindlichkeit der Polythionsäuren gegen Stickstoffbasen (O.FOSS [61]) nicht unbedingtes Vertrauen verdient.

Doch wird die Beweiskraft der STAMM-GOEHRINGschen Versuche auch durch die Ergebnisse von I.V.JANITZKI und E.PATSAUKAS [62] geschmälert, die bei der Hydrolyse von Dichlorsulfan als Hauptprodukt Pentathionsäure finden, wobei Thiosulfatzusatz nur eine Ausbeutesteigerung bewirkt. Als Mechanismus geben sie an:

$$SCl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow S(OH)_2 + 2\,HCl \qquad (61)$$

$$2\,S(OH)_2 \longrightarrow H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (39)$$

$$S(OH)_2 + 2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_5O_6 + H_2O \qquad (36)$$

Gegen diese Reaktionsfolge spricht, daß schon im Jahr vorher A.FAVA und D.DIVO [63] die Reaktion (39) durch Versuche mit markierten Polythionsäuren zumindest für die Trithionathydrolyse ausschließen konnten.

Dessenungeachtet baut I.V.JANITZKI mit I.N.VALANCHUNAS [64] seinen Mechanismus unter Einbeziehung des GOEHRINGschen weiter aus. Aus der Tatsache, daß beim Eingießen von Sulfid-Thiosulfatmischungen in Salzsäure bis zu 92% des eingesetzten Schwefels in Form von Polythionsäuren gewonnen werden und daß die Ausbeute bei Ersatz des Sulfides durch Hypophosphit auf 95% ansteigt, schließen sie auf die Reaktion:

$$3\,H_2S_2O_3 + H_2S \longrightarrow H_2S_6O_6 + S + 3\,H_2O \qquad (64)$$

zumal sie angeblich praktisch reine Hexathionsäure erhalten, deren erste Benzidinfraktion allerdings reines Oktathionat sei. Die Einzelschritte seien:

$$H_2S_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2SO_2 \qquad (39)$$

$$2\ H_2SO_2 + H_2S \longrightarrow H_2S_2O_2 + S + 2\ H_2O \qquad (45)$$

$$H_2S_2O_2 + 2\ H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_6O_6 + 2\ H_2O \qquad (46)$$

In einer weiteren Veröffentlichung [65,66] behaupten die Verfasser, es entstehe bei ihrem Prozess selektiv Oktathionsäure neben Hexathionsäure, Heptathionsäure fehle, wie die Benzidinfraktionierung zeige.

Einen neuen Versuch, das Problem der W.R. mit klassischen Mitteln anzugehen, unternehmen M.SCHMIDT und H.HEINRICH [67]. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf in organisch-wässriger Phase gelösten Schwefel finden sich nicht nur nach:

$$H_2SO_3 + S_8 \longrightarrow H_2S_9O_3 \qquad (66)$$

$$H_2S_9O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_8O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (67)$$

$$H_2S_8O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_7O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (68)$$

$$H_2S_7O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_6O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (69)$$

$$H_2S_6O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_5O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (70)$$

$$H_2S_5O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_4O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (71)$$

$$H_2S_4O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (72)$$

$$H_2S_3O_3 + H_2SO_3 \longrightarrow 2\ H_2S_2O_3 \qquad (73)$$

$$S_8 + 8\ H_2SO_3 \longrightarrow 8\ H_2S_2O_3 \qquad (74)$$

Sulfanmonosulfonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge, sondern auch Polythionsäuren, deren Bildungsweise sie erklären als Kondensation:

$$HO_3S\text{-}S_x\text{-}SH + HS\text{-}S_y\text{-}SO_3H \longrightarrow H_2S + HO_3S\text{-}S_x\text{-}S\text{-}S\text{-}SO_3H, \qquad (75)$$

Disproportionierung:

$$2\ HS\text{-}S_x\text{-}SO_3H \longrightarrow HS\text{-}S_xH + HO_3S\text{-}S\text{-}S_x\text{-}SO_3H \qquad (76)$$

und als Luftoxydation:

$$HO_3S\text{-}S_xH + {}^1/_2\ O_2 + HS_y\text{-}SO_3H \longrightarrow H_2O + HO_3S\text{-}S_x\text{-}S_y\text{-}SO_3H \qquad (77)$$

Durch Sulfitabbau soll sich die Kettenlänge ändern:

$$HO_3S\text{-}S_x\text{-}SO_3H + H_2SO_3 \longrightarrow HO_3S\text{-}S_{x-1}\text{-}SO_3H + H_2S_2O_3 \qquad (78)$$

Die empirische Zusammensetzung der W.F. erklären sie damit, daß in dem vorliegenden dynamischen Gleichgewicht sich nur die beständigsten Polythionsäuren ansammeln.

Durch diese Veröffentlichung fühlen sich H.STAMM und M.BECKE-GOEHRING [68] zu einer Erwiderung veranlaßt, deren Kern sich nach quantitativer Durchrechnung als unrichtig erweist.

Durch einen Briefwechsel und eine folgende gemeinsame Veröffentlichung [68a] des Inhalts, daß die W.R. weiterer Erforschung bedürfe, wird die Meinungsverschiedenheit beigelegt.

Diese Umstände sind der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit und auch der Dissertation von E.JAEGER [68b] der untersuchte, in wieweit sich in der W.R. Schwefelwasserstoff durch Polysulfane ersetzen läßt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß bei der Umsetzung von Di- und Trisulfan, frei oder in ätherischer Lösung, mit schwefliger Säure unter den verschiedensten Bedingungen stets nur Schwefel und eventuell höhere Sulfane entstehen. Besonders überraschend ist der Umstand, daß Beimengung von Polysulfanen zu Schwefelwasserstoff die Polythionsäurebildung aus diesem und schwefliger Säure stark hemmt, ein Effekt, der nicht etwa auf Thiolyse gebildeter Polythionsäuren zurückzuführen ist, da nachträglicher Polysulfanzusatz nicht stört, wie E.JAEGER nachweisen konnte. Er führt die Reaktionshemmung auf eine Sulfan-Schwefeldioxidverbindung zurück, die sicher keine Sulfansulfonsäure ist, und die er für Disulfylsulfoxid hält. Diese Verbindung soll durch Oxydation des Dioxysulfans, dem er die Rolle des Zwischenproduktes bei der Polythionsäurebildung zuschreibt, für die Reaktionshemmung verantwortlich sein.

b) Papierchromatographische Trennung von Polythionsäuren und Polythionaten

Die quantitative Erfassung der Zusammensetzung von Polythionatgemischen ist exakt erst durch die grundlegenden Arbeiten von A.KURTENACKER und seinen Mitarbeitern [40,41,69,70,71] möglich. Das elegante Verfahren besteht in einer Folge von fünf Jodtitrationen nach verschiedenartiger Vorbehandlung aliquoter Teile der Proben. Die Verbrauchswerte ergeben auf rechnerischem Wege die Konzentration der Bestandteile bis hinauf zur Pentathionsäure. Allerdings haftet der Methode naturgemäß die Ungenauigkeit der indirekten Analyse in potenziertem Maße an.

Seit langem ist man daher bestrebt, die für Vielstoffgemische besonders geeignete Polarographie auf die Polythionsäuren auszudehnen [72,73,74,75,76,77]. Ein Fortschritt gegenüber der Titrationsmethode ist dabei wegen der geringen und mit wachsender Kettenlänge naturgemäß noch abnehmenden Potentialunterschiede nicht erzielt worden.

Mehr Aussicht auf Erfolg bietet die Chromatographie, insbesondere die Papierchromatographie.

Als erster berichtet 1954 F.H.POLLARD [78] von einer papierchromatographischen Polythionsäuretrennung. Dabei beobachtet er das Auftreten von Doppelflecken. Es gelingt ihm und seinen Mitarbeitern [79], den Effekt durch Zugabe von Kaliumazetat zu seiner Lösungsmittelkombination t-Butanol-Aceton-Wasser, 15:65:20 zu beseitigen. Allerdings berichtet er, daß ein Zusatz von mehr als einem halben Prozent des basischen Salzes die Trennung durch Zersetzung der höheren Polythionsäuren vereitle. Infolge seiner geringen Konzentration wandert das Salz aber nicht mit der Lösungsmittelfront, sondern nur etwa halb so schnell. Dadurch entstehen zwei "Phasen" auf dem Papier, eine kaliumfreie an die Lösungsmittelfront anschließende und eine kaliumhaltige vom Start bis halb zur Front. Dieser Effekt gibt der Methode den Namen "Rückphasen-Chromatographie", denn man soll das Chromatogramm solange leer laufen lassen, bis die "Phasen" - also Kaliumgrenze nicht mehr einzuholen ist und erst dann die Analysensubstanz aufbringen. Die Trennung von Penta- und Hexathionat ist offenbar unvollkommen, da die Autoren dem künftigen Benutzer ihres Verfahrens raten, das Verhältnis von Vorlauf- und Trennzeit so einzurichten, daß das Hexathionat die Kaliumgrenze überschreitet und als Säure schneller weiterläuft.

I.E.SCOFFONE und E.CARINI [80] geben zur absteigenden Chromatographie der Polythionsäuren eine Mischung aus n-Butanol-Eisessig-Acetessigester-Wasser im Verhältnis 10:2:1:7 an, die mit allen gesättigten Lösungsmittelgemischen den Nachteil großer Temperaturempfindlichkeit teilt, indem sie bei Schwankungen zur Entmischung tendiert. Als Retentionsfaktoren werden gegeben für:

Trithionsäure	0.2
Tetrathionsäure	0.3
Pentathionsäure	0.48
höhere Polythionsäuren	0.6

Entwickelt wird durch Immersion in einprozentige Silbernitratlösung.

Zur papierchromatographischen Trennung der Alkalipolythionate empfehlen C.BIGHI und G.TRABANELLI [81,82] die Mischung aus Pyridin-n-Propanol-Wasser 30:50:50. Die Retentionsfaktoren seien für:

Tetrathionat	0.35
Hexathionat	0.54
Trithionat	0.59
Pentathionat	0.72

Entwickelt wird mit ammoniakalischer Silbersalzlösung.

Gegen das Verfahren von F.H.POLLARD wenden die Verfasser ein, daß das Kaliumazetat auch in geringer Konzentration Tetrathionat zu Trithionat und Pentathionat disproportioniere. Warum Pyridin allerdings schonender wirken soll, ist schwer einzusehen. Wenn es auch Lösungsmittelgemische gibt, mit denen die geradzahligen und die ungeradzahligen Polythionsäuren je einen gemeinsamen Flecken liefern, so spricht die oben angegebene, extrem wirre Reihenfolge doch dafür, daß die Flecken den Produkten eines Aminabbaues der Polythionate auf dem Papier zuzuschreiben sind. Die Autoren gehen denn auch bald zum Gemisch n-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 über [83]. Damit chromatographieren sie auf Whatman Nr. 1 Polythionate mit einer angeblichen Kettenlänge bis zu zwölf, bei einer Laufzeit von zwölf Stunden. Die Retentionsfaktoren sind für:

	aufsteigend	absteigend
Trithionat	0.06	0.08
Tetrathionat	0.12	0.12
Pentathionat	0.21	0.18
Hexathionat	0.28	0.24
Höhere Polythionate	0.32	0.30
	0.37	0.36
	0.41	0.24
	0.53	0.55
	0.95	0.95

Die Reihenfolge der Polythionate sei durch ein Polarogramm des Eluates eines analogen Chromatogrammes auf einer Zellulosepulversäule bekannt.

Die Chromatographie an einer Austauschersäule mit Dowex 1X2 in der Chloridform und Eluieren mit Salzsäure zunehmender Konzentration soll nach A.IGUCHI [84,85] zu einer quantitativen Trennung der Polythionate führen. T.SAND [86] kann aber nachweisen, daß Hexathionat auf der Säule zerfällt und der Wert des Verfahrens damit begrenzt ist.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß F.FEHER, J.SCHOTTEN und B.THOMAS [87] die Produkte einer Darstellung höherer Polythionsäuren bis zur Nonathionsäure nach der POLLARDschen Methode erfolgreich getrennt haben wollen.

Zuletzt haben sich R.BARBIERI und M.BRUNO [88] mit der Chromatographie von Polythionsäuren befaßt. Sie verwenden das Lösungsmittelgemisch von I.E.SCOFFONE und E.CARINI. Die Retentionsfaktoren bis zum Pentathionat legen sie durch chromatographieren reiner Präparate fest. Auf dem Chromatogramm der W.F. finden sich neun Flecken. Die zugehörigen Kettenlängen werden durch Sulfit- und Cyanidabbau nach Ätherextraktion bestimmt. Die UV-Spektren können nach Extraktion mit Wasser vermessen werden. Die Autoren erwähnen, daß der Tetrathionatfleck diffus sei. Die Kettenlänge der Produkte der W.R. sei aciditätsabhängig, sie betrage in fünfzigprozentiger Essigsäure drei bis zwölf, in zehnmolarer Salzsäure dagegen acht bis elf. Als Primärprodukte sollen Thioschwefelsäure und Trithionsäure auftreten. Auch R.BARBIERI und M.BRUNO stellen fest, daß Kaliumacetat auf höhere Polythionate zersetzend wirke, besonders auf Penta- und Heptathionat.

c) Polythionatchemie mit markiertem Schwefel

Der Übergang der Polythionate ineinander, der sehr leicht erfolgt, wurde seit alters von vielen Chemikern als "Auf- und Entschwefelung" gedeutet. Auch der Sulfitabbau wurde als Entzug von Schwefel durch Sulfit unter dessen Übergang in Thiosulfat gesehen. Es ist das Verdienst von J.A.CHRISTIANSEN und W.DROST-HANSEN [89], den wahren Mechanismus des Sulfitabbaues für Tetrathionat und Pentathionat zweifelsfrei bewiesen zu haben. Sie bauen 1949 die inaktiven Polythionate mit markiertem Sulfit ab und erhalten inaktives Thiosulfat und aktives Abbauprodukt:

$$O_3SSSSO_3^{--} + S^{35}O_3^{--} \longrightarrow O_3SSS^{35}O_3^{--} + S_2O_3^{--} \qquad (79)$$

Damit ist die Reaktion als Substitution von Thiosulfation durch Sulfition erwiesen und wieder ein Beweis für die Unverzweigtheit des Schwefels in den Polythionsäuren erbracht.

Als nächste untersuchen M.B.NEIMAN, E.S.TORSUEWA, A.I.FEDOSEJEWA und P.S.SCHANTAROWITSCH [90] die zu Thiosulfat führende Reaktion von Schwefeldioxid und markiertem Schwefelwasserstoff im alkalischen Milieu.

$$4\,SO_2 + 2\,H_2S + 6\,NaOH \longrightarrow 3\,Na_2SS^{2/3\,x}O_3 + 5\,H_2O \qquad (80)$$

Als Mechanismus geben sie die recht summarische Reaktionsfolge:

$$SO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O \qquad (1)$$

$$3\,S + 3\,Na_2SO_3 \longrightarrow 3\,Na_2S_2O_3 \qquad (29)$$

In Italien befassen sich A.FAVA und D.DIVO [91] besonders eingehend mit den Reaktionen markierter Polythionate. Sie hydrolysieren Trithionat verschiedener Markierung;

$$O_3SS^xSO_3^{--} \qquad O_3S^xSS^xO_3^{--}$$

das sie durch Sulfitabbau markierten Tetrathionates gewinnen, das seinerseits aus der Oxydation von aktivem Thiosulfat stammt, in neutraler und saurer Lösung. Sie glauben, die Vorstellungen von F.FOERSTER und A.HORNIG [42]

durch ihre Ergebnisse bestätigt (s.S. 8). Die Alkalische Hydrolyse von markiertem Tetrathionat:

$$O_3SS_2^{x}SO_3^{--} \qquad\qquad O_3S^{x}S_2S^{x}O_3^{--}$$

mißlingt insofern, als die Ergebnisse durch den Austausch

$$O_3S^{x}S^{--} + O_3S^{--} \qquad\qquad O_3S^{x--} + O_3SS^{--} \tag{80a}$$

verfälscht werden.

Als Voraussetzung weiterer Arbeiten untersucht A.FAVA [92] deshalb die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zwischen Polythionaten und Thiosulfat folgender Markierungsarten:

$S_nO_6^{--}$ und $S^{x}SO_3^{--}$

$S_nO_6^{--}$ und $SS^{x}O_3^{--}$

$S_n^{x}O_6^{--}$ und $SS\,O_3^{--}$

Trithionat tauscht dabei innerhalb von zwölf Stunden zur Hälfte aus. Die Aktivität befindet sich im Gleichgewicht bei Verwendung von außen markiertem Thiosulfat zu gleichen Teilen im Thiosulfat und im Trithionat. Bei zentraler Markierung des Thiosulfates findet sich nach vollzogenem Austausch ein Drittel der Aktivität im Thiosulfat, der Rest im Trithionat. Mit anderen Worten, die Aktivität des vierbindigen Schwefels ist nach dem Austausch über den vierbindigen Schwefel gleich verteilt, die Aktivität des zweibindigen Schwefels über den zweibindigen. A.FAVA nimmt an, daß der Austausch sich über die intermediäre Bildung von Tetrathionat vollziehe:

$$O_3S\text{-}S^{x--}(SO_3) + S^{x}SO_3^{--} \longrightarrow O_3S\text{-}S\text{-}S^{x}SO_3^{--} + SO_3^{--} \tag{81}$$

$$O_3S\text{-}S^{x--}(S\text{-}SO_3) + SO_3^{--} \longrightarrow O_3S\text{-}S^{x}\text{-}SO_3^{--} + S\text{-}SO_3 \tag{82}$$

Das Austauschgleichgewicht zwischen Tetrathionat und Thiosulfat stellt sich in zwei bis drei Minuten, das zwischen Thiosulfat einerseits und Penta- oder Hexathionat andererseits unmessbar rasch ein. Der aus Penta- oder Hexathionat unter dem Einfluß zentral markierten Thiosulfates sich abscheidende Schwefel ist inaktiv. Unter der Einwirkung außen markierten Thiosulfates fällt anfänglich inaktiver, später Schwefel zunehmender Aktivität aus. A.FAVA folgert aus seinen Ergebnissen die Linearität der Polythionate und das Fehlen eines unmittelbaren Austausches von Schwefel zwischen diesen.

Länger schon ist der Austausch zwischen Sulfid und Thiosulfat bekannt, der in vierundzwanzig Stunden zum Gleichgewicht führt, und den H.H.VOGE [93] über intermediäres Disulfid formuliert:

$$S^{x--} + SSO_3^{--} \longrightarrow S^xS^{--} + SO_3^{--} \qquad (83)$$

$$SS^{x--} + SO_3^{--} \longrightarrow S^{--} + S^xO_3^{--} \qquad (84)$$

Auch das Fehlen eines nennenswerten Austausches zwischen aktiven Schwefelsolen und inaktivem Thiosulfat und zwischen inaktiven Schwefelsolen und aktivem Thiosulfat ist seit 1950 durch R.MUXANT und B.BOSCARDIN [94] bekannt.

A.FAVA und D.DIVO [63] beschäftigen sich weiter mit der Hydrolyse der Polythionate. A.FAVAs Austauschstudien setzen sie angeblich instand, die Reaktionen

$$2\ S_3O_6^{--} + 6\ OH^- \longrightarrow S_2O_3^{--} + 4\ SO_3^{--} + 3\ H_2O \qquad (85)$$

$$2\ S_4O_6^{--} + 6\ OH^- \longrightarrow 3\ S_2O_3^{--} + 2\ SO_3^{--} + 3\ H_2O \qquad (86)$$

so zu untersuchen, daß sie vollständig abliefen, der Sulfit-Thiosulfat-Austausch jedoch noch nicht störe. Ihre Ergebnisse sollen alle bislang vorgeschlagenen Mechanismen ausschließen, insbesondere die Teilreaktion

$$2\ S(OH)_2 + 2\ OH^- \longrightarrow S_2O_3^{--} + 3\ H_2O \qquad (39)$$

H.B. van der HEIJDE und A.H.W.ATEN jr. [95] veröffentlichen in einer kurzen Notiz die Ergebnisse der W.R. mit wechselweise aktiviertem Ausgangsmaterial. Sie messen die Aktivität des entstehenden Schwefels und stellen fest,

daß er unabhängig von den Reaktionsbedingungen immer zu etwa zwei Dritteln aus dem eingesetzten Schwefelwasserstoff stammt. Ein Austausch zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid findet nicht statt. Damit sind die Vorstellungen von H.STAMM und M.GOEHRING, die das Gleichgewicht

$$H_2S + SO_2 \rightleftharpoons HOSSOH \qquad (21)$$

zur Voraussetzung haben, widerlegt. Diese Ergebnisse sind auch Gegenstand eines Vortrages auf einer Tagung der JUPAC in Münster 1954 [96].

Ausführlich legt H.B. van der HEIJDE die schon erwähnten und weitere Ergebnisse in seiner umfänglichen Dissertation [97] dar. Seine Aktivitätsmessungen werden im allgemeinen an Proben "unendlicher Schichtdicke" vorgenommen, was darauf schließen läßt, daß die Reaktionen erst in einem fortgeschrittenen Stadium abgebrochen werden. Der Durchschnitt seiner Werte für die Herkunft des Schwefels in der W.F. ist

bei Schwefelwasserstoffüberschuß:

aus H_2S^x	67.5%
aus S^xO_2	33.7%

bei Schwefeldioxidüberschuß:

aus H_2S^x	68.7%
aus S^xO_2	31.3%

Als Mechanismus der W.R. schlägt er folgenden Weg über intermediär gebildeten Schwefel vor:

$$H^+ + HS^- + SO_2 \rightleftharpoons HSSO_2H \qquad (87)$$

$$HSSO_2H + HS^- + H^+ \xrightarrow{-H_2O} HSS(O)SH \longrightarrow HS_3OH \rightleftharpoons S_3 + H_2O \qquad (88)$$

$$8\ HS_3OH \rightleftharpoons 3\ HS_8OH + 5\ H_2O \longrightarrow 3\ S_8 + 8\ H_2O \qquad (89)$$

$$HS_xOH + SO_3H^- \longrightarrow HS_xSO_3^- + H_2O \qquad (90)$$

$$O_3SS_xH^- + SO_3H^- \rightleftharpoons O_3SS_{x-1}SO_3^{--} + H_2S \quad (91)$$

In geringerem Umfang sollen folgende Reaktionen ablaufen:

$$HS_xOH + H_2O \rightleftharpoons HOS_{x-1}OH + H_2S \quad (92)$$

$$HS_xOH + H_2S \rightleftharpoons HS_{x-1}H + H_2O \quad (93)$$

$$HOS_xOH + 2\,SO_3H^- \rightleftharpoons O_3SS_xSO_3^{--} + 2\,H_2O \quad (94)$$

$$HOS_xOH + 2\,SSO_3^{--} + 2\,H^+ \rightleftharpoons O_3SS_{x+2}SO_3^{--} + 2\,H_2O \quad (95)$$

In neutraler Lösung soll die Reaktion einen etwas anderen Weg nehmen:

$$SH^- + SO_3H^- + H^+ \longrightarrow HSSO_2H + OH^- \quad (87)$$

$$HSSO_2H + SO_3H^- \longrightarrow HSSO_3H + SO_2H^- \quad (96)$$

$$S(OH)_2 + 2\,SO_3H^- \longrightarrow O_3SSSO_3^{--} + 2\,H_2O \quad (19)$$

während die Bildung von Thiosulfat aus Hydrogensulfit und Hydrogensulfid so ablaufen soll:

$$SH^- + SO_3H^- \longrightarrow SSO_2H^- + OH^- \quad (87)$$

$$HSSO_2H^- + SH^- \longrightarrow HSSSOH + OH^- \quad (88)$$

$$HSSSOH + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,HSOH \quad (97)$$

$$HSOH + SO_3H^- \longrightarrow S_2O_3^{--} + H_2O + H^+ \quad (98)$$

$$SSO_2H^- + H_2O \rightleftharpoons SOH^- + S(OH)_2 \quad (99)$$

$$S(OH)_2 + SH^- \rightleftharpoons HSSOH + OH^- \quad (100)$$

$$HSSOH + 2\,SO_3H^- \longrightarrow 2\,S_2O_3^{--} + H_2O + 2\,H^+ \quad (101)$$

Weitere Untersuchungen des Autors beziehen sich nur indirekt auf das Problem der W.R.:

Die Jodoxydation einer Mischung aus außen markiertem Thiosulfat und Rongalit liefert Schwefel, der zu fast hundert Prozent aus dem zweibindigen Thiosulfatschwefel stammt. Die Reaktion laufe über Sulfanmonosulfonsäuren.

Zwischen Rongalit und außen markiertem Thiosulfat findet kein Austausch statt.

Zwischen Dithionit und Hydrogensulfit ist der Austausch unmessbar rasch.

Der Sulfidabbau von Tetrathionat bei verschieden markierten Ausgangsmaterialien liefert folgende Ergebnisse:

$$O_3S^xSSS^xO_3^{--} + S^{--} \longrightarrow 2\ SS^xO_3^{--} + S \qquad (102)$$

$$O_3SS^xS^xSO_3^{--} + S^{--} \longrightarrow 2\ S^xSO_3^{--} + S^{--} \qquad (103)$$

$$O_3SSSSO_3^{--} + S^{x--} \longrightarrow 2\ SSO_3^{--} + S^{x--} \qquad (104)$$

In geringem Umfang läuft die folgende Nebenreaktion ab, die mit steigender Acidität an Bedeutung zunimmt:

$$O_3S^xSSS^xO_3^{--} + S^{--} \longrightarrow SS^xO_3^{--} + S + S + S^xO_3^{--} \qquad (105)$$

A.I.BRODSKI und R.K.JEREMENKO [98,99] untersuchen den Mechanismus der verschiedenen Bildungsweisen für Trithionat mit markierten Verbindungen. Die Darstellung aus Schwefeldichlorid und Bisulfit verläuft erwartungsgemäß:

$$S^xCl_2 + 2\ HSO_3^- \longrightarrow S^x(SO_3)_2^{--} + 2\ HCl \qquad (106)$$

Dagegen finden die Autoren für zwei weitere Darstellungen eine ziemlich überraschende Aktivitätsverteilung und nicht ganz wahrscheinliche Mechanismen. Für die Oxydation von Thiosulfat mit Wasserstoffperoxid:

$$2\ S^xSO_3^{--} + 4\ H_2O_2 \longrightarrow O_3S^{1/4x}S\ S^{1/4x}O_3^{--} + S^{1/2x}O_4 + 4\ H_2O \qquad (107)$$

Zwischenprodukt sei hierbei eine symmetrische Säure O_nSSO_n mit Schwefel-Schwefelbindung, möglicherweise Dithionsäure oder Peroxydisulfat (!). Die Darstellung von Trithionat aus Thiosulfat und schwefliger Säure in Gegenwart von Arsenik lasse sich so formulieren:

$$S^xSO_3^{--} + 2\,H^+ + H_2O \longrightarrow 2\,S^{1/2\,x}(OH)_2 \qquad (108)$$

$$S^{1/2\,x}(OH)_2 + 2\,S^xSO_3^{--} + 2\,H^+ \longrightarrow S^{1/2\,x}(S^xSO_3)_2^{--} + 2\,H_2O \qquad (109)$$

$$S^{1/2\,x}(S^xSO_3)_2^{--} + SO_3^{--} \longrightarrow O_3SS^{1/2\,x}S^xSO_3^{--} + S^xSO_3^{--} \qquad (110)$$

$$O_3SS^xS^xSO_3^{--} + SO_3^{--} \longrightarrow O_3SS^xSO_3^{--} + S^xSO_3^{--} \qquad (111)$$

In einer weiteren Arbeit [100,101] befassen sich die gleichen Autoren mit den Darstellungsarten für Tetrathionat und Pentathionat. Ihre Schlüße:

$$S_2Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow S_2(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \qquad (60)$$

$$S_2(OH)_2 + 2\,SO_3^{--} + 2\,H^+ \longrightarrow S_2(SO_3)_2^{--} + 2\,H_2O \qquad (45)$$

$$2\,SSO_3^{--} \xrightarrow{J} O_3SSSSO_3^{--} + 2\,e \qquad (112)$$

$$(As) + SSO_3^{--} \longrightarrow (As)S + SO_3^{--} \qquad (113)$$

$$(As)S + 2\,SSO_3^{--} \longrightarrow O_3SSSSO_3^{--} + (As) \qquad (114)$$

Auch M.GOEHRING und E.ROMMEL [102] bedienen sich des radioaktiven Schwefels zur Untersuchung der sogenannten Polyschwefeloxide, Verbindungen ungeklärter Konstitution, die in polaren organischen Lösungsmitteln aus Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff entstehen:

$$x\,H_2S + y\,SO_2 \longrightarrow S_{8-16}O_2 + z\,H_2O \qquad (115)$$

Auch bei Schwefeldioxidüberschuß stammten sechsundsechzig Prozent des Schwefels in den Polyschwefeloxiden aus dem markierten Schwefelwasserstoff. Achtzehn Prozent der Aktivität fanden sich nach der Reaktion im unverbrauchten Schwefeldioxid.

Die russischen Forscher V.A.LUNENOK-BURMAKINA, I.F.DJAKOWA [103] untersuchen den Isotopenaustausch zwischen Polythionaten bei sechzig °C. Bei dieser Temperatur sollen Trithionat und Tetrathionat einerseits und Tetrathionat und Pentathionat andererseits durch Wanderung von Thiosulfatgruppen sowohl zweibindigen als auch vierbindigen Schwefel austauschen. Zwischen Dithionat und Trithionat ist in zwei Stunden bei sechzig Grad kein Austausch festzustellen. In einer weiteren Arbeit [104,105] untersucht das gleiche Team mit markiertem Schwefel die Darstellung von Hexathionat aus Dischwefeldichlorid und Thiosulfat und aus Nitrit und Thiosulfat und macht Vorschläge zum Mechanismus dieser Reaktionen.

Zuletzt demonstrieren E.BLASIUS und W.BURMEISTER [106] die Möglichkeiten der "radiopapierchromatographischen Methode" an der W.F. Sie lassen die W.R. wechselweise mit markiertem Schwefelwasserstoff oder markiertem Schwefeldioxid ablaufen, chromatographieren nach der obsoleten POLLARD-Methode und nehmen die Aktivitätsverteilung auf dem Papier auf, wodurch sie das sonst übliche Besprühen der Chromatogramme mit Silbernitratlösung einsparen. Die Autoren finden Reaktionen zwischen Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, thioschwefliger Säure, Trithionsäure, Thioschwefelsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure und Hexathionsäure.

Ausführlich sind die Versuche, die zu diesen Ergebnissen führen in der Dissertation von W.BURMEISTER [107] beschrieben. Der wesentliche Versuch ist folgender: Während des Ablaufs einer W.R. mit markiertem Ausgangsmaterial und fest vorgegebener Menge schwefliger Säure werden in zeitlichen Abständen Proben entnommen und chromatographiert. Dabei werden zuerst Trithionat und Thiosulfat beobachtet, von denen letzteres aus ersterem durch Thiolyse entstehen soll. Wird nun entweder durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch Austreiben des Schwefeldioxids mit Stickstoff dessen Konzentration vermindert, so werden nacheinander die höheren Polythionsäuren bis zur Heptathionsäure auf Kosten von Trithion- und Thioschwefelsäure sichtbar. Durch erneutes Einleiten von Schwefeldioxid läßt sich der Vorgang rückgängig machen bis wieder ausschließlich Trithionat und Thiosulfat sichtbar sind. Diese Beobachtungen führen den Verfasser zu folgendem Mechanismus:

$$H_2S + 2\ H_2SO_3 \longrightarrow 3\ H_2SO_2 \qquad (116)$$

$$S(OH)_2 + 2\ H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + 2\ H_2O \qquad (32)$$

$$H_2S_3O_6 + H_2S \longrightarrow 2\ H_2S_2O_3 \qquad (117)$$

$$H^+ + S_2O_3^{--} + S_3O_6^{--} \longrightarrow S_4O_6^{--} + HSO_3^- \qquad (40)$$

$$H^+ + S_2O_3^{--} + S_4O_6^{--} \longrightarrow S_5O_6^{--} + HSO_3^- \qquad (58)$$

$$H^+ + S_2O_3^{--} + S_5O_6^{--} \longrightarrow S_6O_6^{--} + HSO_3^- \qquad (59)$$

Es werden aber auch Versuche über die Zuverlässigkeit der Methode angestellt. Dazu läßt der Verfasser auf dem Papier Tetrathionat Sulfit verschiedener Konzentration überholen, und es zeigt sich, daß bei hinreichender Sulfitmenge nur noch die Abbauprodukte Trithionat und Thiosulfat nachzuweisen sind (L.c.S. 19). Infolge des Entstehens auf dem Papier weist die Thiosulfatspitze einen "Schweif" auf. Die gleiche Schweifbildung zeigt der Verfasser auch am Chromatogramm von W.F. (L.c.S. 20). In seiner "Diskussion" (L.c.S. 48) meint der Autor aber in schöner Einfachheit: Trotzdem höhere Polythionate neben schwefliger Säure nicht sichtbar werden "gibt die radiopapierchromatographische Methode die Vorgänge richtig wieder, da es sich bei der WACKENRODERschen Umsetzung, wie die Untersuchungen (mit eben dieser Methode. - St.) zeigen, um ein aufbauendes System handelt". Ein Teil dieser Experimente zusammen mit weiteren Überholversuchen bildet den Inhalt zweier weiterer Veröffentlichungen von E.BLASIUS und Mitarbeitern [108,109].

II. Kritische Betrachtung einiger Mechanismen

1. Ältere Vorstellungen

Seit je ist es der Ehrgeiz aller Chemiker, die sich mit der W.R. in irgendeiner Form befasst haben, deren Mechanismus aufzuklären. Die frühen Versuche dazu waren zum Scheitern verurteilt, denn zum einen fehlte es an geeigneten Analysenmethoden, um die genauere Zusammensetzung der W.F. und die Reihenfolge zu bestimmen, in der ihre Bestandteile entstehen. Darüber, welches die primär gebildete Polythionsäure sei, herrscht bis heute keine Einigkeit. Zum andern war auch die Konstitution der Polythionsäuren umstritten, was natürlich der Formulierung ihrer Bildungsweise nicht förderlich war. Ein weiteres Handicap für die frühen Bearbeiter des Problems war

die Unsicherheit über Struktur, Nomeklatur und Eigenschaften der Sulfoxylsäure, deren isomere Formen in vielen Mechanismen eine Rolle spielen. Daher erscheint es nicht angezeigt, auf die frühen Vorschläge für den Reaktionsablauf, so elegant gedacht sie oft waren, im einzelnen einzugehen.

2. Jüngere Auffassung

a) Dioxydisulfan

Der erste und einzige Vorschlag eines Mechanismus für die W.R., der zeitweilig fast allgemein akzeptiert wurde, ist der STAMM-GOEHRINGsche über das Dioxydisulfan, das auch schon andere Forscher zur Diskussion gestellt haben [39,42,43,44,45,46,110,111,112,113,114,115]. Die Voraussetzung ihrer Ableitungen ist die Existenz eines Gleichgewichtes:

$$HOSSOH \rightleftharpoons H_2S + SO_2 \qquad (41)$$

Auf dieses Gleichgewicht schließen sie einmal aus der Tatsache, daß man durch Einwirkung von Silberionen auf Dimethoxydisulfan zu dem Doppelsalz $Ag_2S \cdot Ag_2SO_3$ gelangen kann [47].

Auf gleiche Art könnte man aber auch die Existenz eines Gleichgewichtes

$$H_2O + H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2S \qquad (118)$$

beweisen, da mit Silberionen das Thiosulfat in Silbersulfid und Sulfat übergeht.

Als weitere Stütze für ihre These nehmen es die Autoren, daß eine Lösung von Jodwasserstoff in absoluter Ameisensäure in gleicher Weise Jod abscheidet, wenn man Dimethoxydisulfan zusetzt oder gleichzeitig Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff darauf einwirken läßt.

A.R.V.MURTHY et al. [116,117,118,119,120] haben nachgewiesen, daß die Reduktion von Schwefelverbindungen durch Jodwasserstoff im wasserfreien Milieu absolut nicht spezifisch für Oxysulfane ist, sondern in unpolaren Lösungsmitteln von allen Schwefelverbindungen mit einer Oxydationsstufe zwischen null und sechs bis zum Sulfid führt.

Auch die vergleichenden Umsetzungen aequimolekularer Mischungen aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid einerseits und Disulfanderivaten andererseits mit Thiosulfat oder Sulfit, die zu ähnlichen Produkten führen, retten die Theorie nicht:

Einerseits kommt man offenbar mit vielen Schwefelverbindungen zu WACKENRODER ähnlichen Lösungen, z.B. sogar mit Lösungen von S_8 [67].

Zweitens war die Annahme, daß die Disulfanderivate erst nach ihrer Hydrolyse eine zweite nukleophile Substitution eingehen sollten, von vorne herein eine durchsichtige Konstruktion, um zum gemeinsamen Zwischenprodukt zu gelangen. Wenn OH^- am Dichlordisulfan Cl^- ersetzen kann und wenn HSO_3^- wiederum nukleophil genug ist, um das Hydroxyl zu verdrängen, so ist das Sulfition umsomehr in der Lage, das Chloridion direkt zu substituieren. Die Natur macht zwar keine Sprünge, doch sie geht auch keinen Umweg.

Endlich hat aber das Ergebnis von H.B. van der HEIJDE [95,96,97] das Dioxydisulfan als Zwischenprodukt der W.R. zu seinen Vorgängern verwiesen und das Isomere, das dieser Autor zuläßt, ist mit Dimethoxydisulfan oder anders substituierten Disulfanen nicht mehr verwandt.

b) Schwefel

Auch der Schwefel spielt seit alters in der W.R. eine gewichtige Rolle, da man lange Zeit den Übergang von Schwefelatomen von einer Polythionsäure auf die andere für möglich hielt. Auch als Muttersubstanz für Thioschwefelsäure figuriert der Schwefel in vielen Deutungsversuchen.

In neuerer Zeit formulieren die W.R. über Schwefel als Zwischenprodukt J.J.SILBERMANN [52], H.B. van der HEIJDE [95,96,97] und M.SCHMIDT [67].

Der russische Forscher läßt den Schwefel in Form von Oxysulfan reagieren, das nach

$$2\ H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow 3\ HSOH \qquad (50)$$

entstehen soll. Eine Diskussion seiner Formulierungen, wie die Chemical Abstracts sie wiedergeben, lohnt nicht, denn nach dieser Quelle wären sie stöchiometrisch falsch.

H.B. van der HEIJDE "löst" die Schwierigkeit, um die es bei der Formulierung der W.R. immer geht, nämlich wie man vom vierbindigen auf plausible Weise zum zweibindigen Schwefel kommen soll, durch die Reaktionsfolge:

$$HSSO_2H + HS^- + H^+ \longrightarrow \overset{O}{HSSSH} + H_2O \qquad (88)$$

$$\overset{O}{HSSSH} \longrightarrow S_3 + H_2O \rightleftharpoons HS_3OH \qquad (88a)$$

Gegen die Reaktion (88) ist theoretisch nichts einzuwenden. Anders ist dies bei der Reaktion (88a). Erstens vermißt man hier die Auflösung in Elementarschritte, wie man sie von einem "Mechanismus" verlangen sollte. Zweitens bleibt unerfindlich, woher das Thionylsulfid die Zerfallstendenz zu einem so energiereichen Produkt wie trimolekularem Schwefel nehmen sollte. Bei der thermischen Dissoziation des Schwefels treten gradzahlige Spaltprodukte auf, was bedeutet, daß trimolekularer Schwefel energiereicher sein muß als bimolekularer, der seinerseits schon eine Hochtemperaturmodifikation darstellt. Die Energiebilanz wird auch durch Solvatation nicht erheblich verbessert, da nennenswerte Solvatationsenergien nur bei Jonen auftreten und der Schwefel nicht einmal ein starker Protonenakzeptor ist, so daß auch der Beitrag von Wasserstoffbrücken zur Solvatationsenergie gering bleibt.

Gegen den Beitrag von M.SCHMIDT zur Deutung der W.R. ist eingewandt worden, daß aus Versuchen im teilorganischen Milieu nicht ohne weiteres auf Reaktionsabläufe in wässriger Lösung geschlossen werden dürfe [68]. Auch W.BURMEISTER [107], der die Versuche, die zu dieser Deutung geführt hatten, wiederholte und mit seiner radiopapiermatographischen Methode auswertete, kam zu dem zwingenden Schluß, daß die SCHMIDT-HEINRICH-Lösung eine andere Zusammensetzung aufweist als die W.F.. Während er nämlich auf vergleichbaren Chromatogrammen von W.F. immer Trithionsäure neben Thiosulfat fand, fehlte diese beim Schwefelabbau fast ganz. Eigene Versuche über die Rolle des Schwefels in der W.R. führten nicht zum Nachweis einer Beteiligung desselben an den Reaktionen. Die Umsetzung von Schwefelsolen, die aus einer W.R. stammen, mit schwefliger Säure erwies sich als unmöglich, da die Sole bei der Dialyse irreversibel koagulieren (V. 1). Bei der Umsetzung von Reduktionsmitteln, deren Potential als Produkt Schwefel erwarten läßt, mit überschüßiger schwefliger Säure entstehen Polythionsäuren. Es läßt sich aber nicht erkennen, ob diese sich aus vorher entstandenem Schwefel gebildet

haben, oder ob sie nach dem Verbrauch des Reduktionsmittels übriggebliebene Zwischenstufen der Reduktion darstellen (V. 5). In der Kugelmühle läßt sich Schwefel in einer sehr langsamen Reaktion mit geringer Ausbeute durch schweflige Säure abbauen (V. 6, 8). Der Vergleich mit den Verhältnissen in der W.F. ist aber nicht schlüßig.

Auf indirektem Wege ist es gelungen, die Beteiligung des Schwefels oder einer Verbindung des Schwefels mit der Oxydationsstufe null auszuschließen. Läßt man nämlich die W.R. in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure ablaufen, so erhält man nach ihrer Beendigung mit Eisen-III-Ionen keine Rotfärbung. Nachträglicher Zusatz von Rodanid bringt die Farbe sofort (V. 116). Wären aber an der W.R. Reaktionen wie

$$H_2SO_3 + S \longrightarrow H_2S_2O_3 \qquad (29)$$

beteiligt, so müßte mit der vergleichbar aktiven Blausäure die Konkurrenzreaktion

$$HCN + S \longrightarrow HSCN \qquad (118a)$$

ablaufen. Da dies nicht der Fall ist, können Mechanismen, die einen nukleophilen Abbau von Schwefel zur Voraussetzung haben, für die W.R. nicht zutreffen.

c) Trithionsäure und Thioschwefelsäure

Trithionsäure und Thioschwefelsäure als Primärprodukte der W.R. geben in neuerer Zeit R.BARBIERI und M.BRUNO [88] an. Sie erhalten ihre Ergebnisse durch Chromatographie mit einer Lösungsmittelkombination, mit der in eigenen Versuchen die Trennung von Tetra und Pentathionat nicht gelang (V. 46, 68, 1). Die Autoren erwähnen selbst, daß ihr Tetrathionatfleck "diffus" sei. Ferner hat sich gezeigt, daß die Retentionsfaktoren in Lösungsmittelkombinationen mit schwachen Säuren kationenabhängig sind, und die freien Säuren darin außerdem zur Mehrfachzonenbildung neigen (V. 67, 68, 69). Da die Verfasser diese Umstände nicht erwähnen, ihre Methode aber mit Kaliumpolythionaten eichen, muß man annehmen, daß sie ihre Chromatogramme fehlinterpretieren. Tatsächlich finden sich Thiosulfat und Trithionat

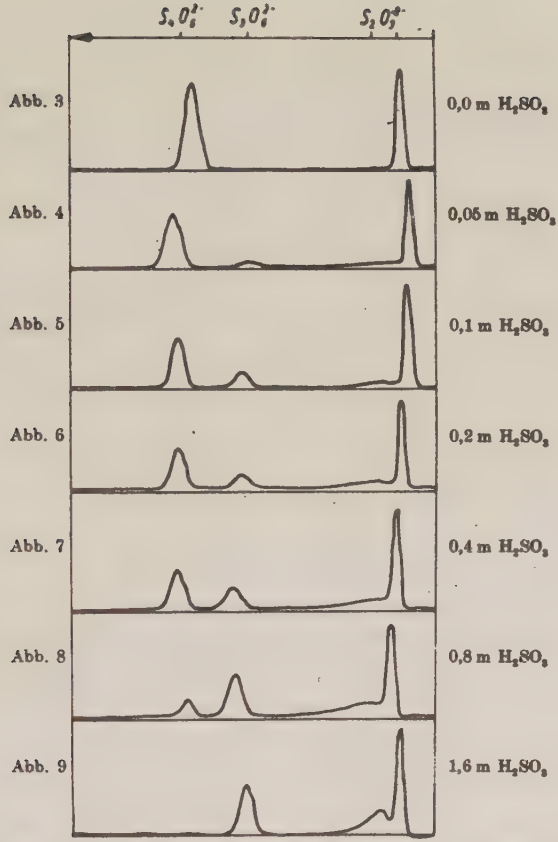


Abb. 3 bis 9. Abbau von Tetrathionat in Abhängigkeit von der Sulfitkonzentration

[9]) A. Fava, Gazz. chim. Ital. 83, 87 (1953).

Abbildung 1

in der W.F. nur in Spuren [121] und in saurer Lösung setzen sie sich auch nur sehr langsam und unvollständig zum Hauptprodukt Tetrathionsäure um [53].

Ähnliche Einwände lassen sich gegen die Arbeit von E.BLASIUS und W.BURMEISTER erheben. Bei ihnen spielt die Thiolyse der angeblich primär entstehenden Trithionsäure eine tragende Rolle. In Übereinstimmung mit Angaben der Literatur [33,122] fiel ein Versuch, die Reaktion zu verifizieren, negativ aus. Trithionsäure aus Kaliumtrithionat und Überchlorsäure wurde eine halbe Stunde einem Schwefelwasserstoffstrom ausgesetzt. Danach lieferte sie ein mit dem einer unbehandelten Probe identisches Chromatogramm (V. 70).

Auch die Tatsache, daß die so behandelte Trithionsäure beim Stehen über Nacht keinen Schwefel abscheidet, beweist, unabhängig von jedem chromatographischen Verfahren, daß der von ihnen angenommene Primärschritt nicht vonstatten geht. Auch durch einen einfachen Handversuch läßt sich ohne komplizierte Analysenverfahren, die die Ergebnisse verfälschen könnten zeigen, daß der Befund der Autoren Thiosulfat sei anfänglich ein Hauptprodukt der W.R., falsch ist. Läßt man nämlich durch einige ml gesättigter schwefliger Säure kurze Zeit Schwefelwasserstoff perlen und fällt den Schwefel fünf Minuten nach Beendigung des Einleitens, so erhält man ein farbloses Filtrat, in dem sich mit Silbernitrat reichliche Mengen Polythionsäuren nachweisen lassen und das auf Zusatz von Thiosulfat sofort das intensive Gelb des Thioschwefelsäure-Schwefeldioxid-Komplexes zeigt. Das Thiosulfat, das die Verfasser bei der Chromatographie schwefeldioxidreicher W.F. nachweisen, entsteht in ihrem basischen Eluens durch Sulfitabbau von Polythionsäuren neben Trithionat, das in eigenen Analysen von W.F. nicht oder nur in Spuren gefunden werden konnte (V. 111, 112). Es wird auch vorher zugesetztes Trithionat während einer W.R. nicht verbraucht, noch beeinflußt es deren Verlauf (V. 113, Abb. 30, 8). Wie der Irrtum der Forscher entstanden ist, zeigt die Reproduktion einer Seite aus ihrer Veröffentlichung [209] (Abb. 1). Man sieht darauf die Schreiberkurven von Radiopapierchromatogrammen, in denen schweflige Säure auf dem Chromatogramm von Tetrathionat überholt wird, das dabei je nach der Konzentration der schwefligen Säure mehr oder weniger, in der letzten Darstellung vollständig, Sulfitabbau zu Trithionat und Thiosulfat erleidet. Die ständig sichtbare Thiosulfatspitze stammt von aktivem Thiosulfat, das den Zweck hatte, durch Austausch das Tetrathionat aktiv und damit sichtbar zu machen. Ganz auf die gleiche Weise wie es die Verfasser hier selbst demonstrieren, kommt auch ihr Ergebnis zustande, daß mit fortschreitender

Entfernung des Schwefeldioxids aus einer W.F. durch einen Stickstoffstrom die höheren Polythionsäuren auf dem Chromatogramm erscheinen, während sie bei erneuter Sättigung der Lösung mit Schwefeldioxid wieder verschwinden. Es werden nicht, wie sie meinen, Gleichgewichte in der W.F. verschoben, sondern es steht mehr oder weniger Sulfit für den Abbau der Polythionate auf dem Papier zur Verfügung, so daß nur ein mehr oder weniger großer Rest der ursprünglichen Bestandteile sichtbar bleibt. Bei eigenen Versuchen ließ sich zeigen, daß der Gehalt an schwefliger Säure keinen Einfluß auf die Konzentration der übrigen Stoffe in einer W.F. hat (V. 113, Abb. 28, 11). Auch den Sekundärschritt des Mechanismus der Autoren direkt zu verifizieren gelingt nicht. Löst man Thiosulfat und Trithionat gemeinsam in verdünnter schwefliger Säure, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung in einem Zeitraum von 25 Minuten nicht, und es bildet sich in diesem Intervall kein Tetrathionat (V. 113, Abb. 29, 5).

Die Leistungsfähigkeit der radiopapierchromatographischen Methode gerade an der W.F. erweisen zu wollen, war ohnehin kein glücklicher Entschluß. Einerseits wird der Hauptvorzug der Aktivitätsverteilungsmessung, auch solche Substanzen der Chromatographie zugänglich zu machen, für die keine Entwicklungsmethoden zur Verfügung stehen, an Polythionaten nicht deutlich, die ja mit Silbernitrat eine empfindliche Farbreaktion liefern. Andererseits wird gerade bei Polythionaten durch ihre vielfältigen Austauschreaktionen der Schluß von der Aktivität auf die Konzentration der Substanzen kompliziert.

III. Eigene Formulierungen

1. Die Lösung von Schwefeldioxid in Wasser

a) Konstitution

Schwefeldioxid ist elektrophil und hat die Tendenz, nukleophile Teilchen zu addieren, wie sie sich zum Beispiel in der Bildung beständiger Quartärammonium-Sulfinate ausdrückt:

$$R_3N + SO_2 \longrightarrow R_3\overset{+}{N}\text{-}SO_2^{-} \qquad (119)$$

Die Grenzformel

$$|\overline{O}|\underline{S}|\overline{O}|$$

illustriert diese Reaktionsweise. Leitet man Schwefeldioxid in Wasser, so addiert es Hydroxylionen unter Bildung von Hydrogensulfition.

$$HO^- + \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O^- \\ HOS \\ O \end{matrix} \qquad (120)$$

Hydrogensulfition seinerseits ist ähnlich nukleophil wie Hydroxylion und konkurriert mit diesem um das Schwefeldioxid.

$$\begin{matrix} O^- \\ HOS \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} OO^- \\ HOS\,S \\ OO \end{matrix} \qquad (121)$$

$$\begin{matrix} O^- \\ HOS \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O^- \\ SOH \\ O \end{matrix} \rightleftharpoons HO^- + \begin{matrix} OO^- \\ S\,SOH \\ OO \end{matrix} \qquad (122)$$

In konzentrierter Lösung liegen neben Schwefeldioxid also die Ionen HSO_3^- und $S_2O_5^-$ vor. Dabei überwiegen die Disulfitionen, da das Gleichgewicht (122) wegen der in saurer Lösung sehr geringen Hydroxylionenkonzentration stark nach rechts verschoben ist. Bestätigt wird dies durch die Tatsache, daß aus schwefligsaurer Lösung im allgemeinen Disulfite, nicht aber Hydrogensulfite kristallisieren. Die Ramanspektren von Schwefeldioxidlösungen führen zum selben Bild [123]. Die Struktur des Disulfitions ist durch Elektronenbeugung an Kaliumdisulfit gesichert [124,125]. Diese Tatsachen sind bisher bei der Formulierung der W.R. selten beachtet worden. Nur H.BASSET und R.G.DURRANT [43] nehmen einen Angriff von Sulfition auf das Pyrosulfit an, kommen aber zu falschen Ergebnissen, da ihnen die wahre Struktur sowohl des Disulfitions, dem sie eine Sauerstoffbrücke zuschreiben, als auch der Polythionsäuren, die sie nach H.DEBUS [32,33] formulieren, unbekannt ist.

b) Disproportionierung

Ein übersichtliches Beispiel für die Reaktionsweise des Disulfitions ist die Disproportionierung von schwefliger Säure bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C. Diese Reaktion verläuft autokatalytisch, Zusatz von Thiosulfat

oder Thiosulfatbildnern hebt die Induktionsperiode auf. Der Primärschritt ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ein Hydroxylionenangriff auf den vierbindigen Schwefel, wie ihn auch schon F.FOERSTER [126] und seine Mitarbeiter in Betracht zogen:

(123)

Es folgt Substitution eines Hodroxyls am Dioxysulfan durch Sulfit unter Bildung einer Intrathioperschwefelsäure:

(124)

Diese kann bei der erhöhten Temperatur, unter der die Reaktion abläuft, vielleicht entgegen der Polarisation der Schwefel-Sauerstoff-Bindung wie ihr Sauerstoffanalogen reagieren:

(125)

(126)

Zu den gleichen Produkten führt aber auch der Weg über Trithionsäure, wie ihn F.FOERSTER annimmt:

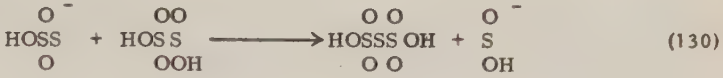
(127)

(128)

Nach ihm soll für den katalytischen Effekt der Thioschwefelsäure das Gleichgewicht

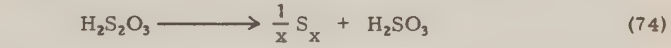
(129)

verantwortlich sein. Diese Annahme ist unnötig zur Erklärung der Thiosulfatkatalyse und, da sich Gleichung (129) nicht in plausible Elementarvorgänge aufspalten läßt, wohl falsch. Viel einfacher erklärt sich die Wirkung des Thiosulfates dadurch, daß es analog dem Hydroxylion in Gleichung (123) reagiert:



(130)

Das gebildete Trithionat reagiert weiter nach (128), das Dioxysulfan nach (124). Begrenzt wird die Thioschwefelsäurekonzentration durch die Reaktion:



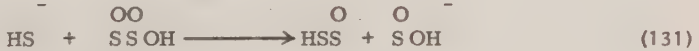
(74)

Die Reaktionsfolge (130), (124), (127) ist auch Grundlage der Trithionatsynthese aus Thiosulfat und schwefliger Säure.

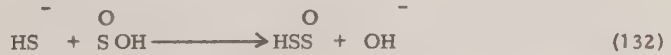
2. Die WACKENRODERsche Reaktion

a) Der Primärschritt

Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff reagieren nur in protolytischen Lösungsmitteln miteinander. Das läßt den Schluß zu, daß das Hydrogensulfidion der eine Reaktionspartner ist [127]. Das völlige Ausbleiben einer Reaktion zwischen Sulfid und Sulfit erklärt sich besser als durch die Annahme von Hydrogensulfit als zweiten Reaktionspartner, wenn die Reaktion mit Disulfit oder Schwefeldioxid abläuft. Die hydroxylanalogen Substitutionen



(131)

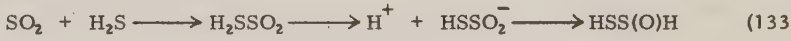


(132)

haben die Existenz der hydroxylanalogen Addition an Schwefeldioxid zur Voraussetzung:

(133)

Diese Reaktion müßte - aus Konzentrationsgründen mit besonders großer Geschwindigkeit - in unter Druck bei Zimmertemperatur verflüssigtem Schwefeldioxid ablaufen nach:



(133)

Die verflüssigten Gase reagieren aber nicht miteinander [128]. Damit bleibt für den Primärschritt der W.R. nur noch die Möglichkeit, ihn analog zur Disproportionierung der dischwefligen Säure zu deuten:

(134)

Beispiele für diese Reaktionsmöglichkeit des Sulfides sind die Thiolyse des Trithionates

(117)

und die Austauschreaktion zwischen Sulfid und Thiosulfat:

(135)

Zu den Produkten von Reaktion (134) käme man auch über das Primärprodukt thioschweflige Säure, von dem aber im Gegensatz zum Dioxysulfan nicht einmal Derivate bekannt sind, nach

(96)

so daß die Frage nach der Primärreaktion alles in allem ein recht akademisches Problem darstellt.

b) Die Entstehung der Tetrathionsäure

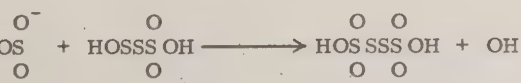
Daß Dioxysulfan Zwischenprodukt in der W.R. sein könne, wurde von manchen Autoren bestritten, weil man noch keinen Unterschied zwischen ihm und Sulfoxylsäure machte, der man heute die Formel HS(O)OH zuzuschreiben geneigt ist. Ein weiteres Argument gegen Dioxysulfan als Zwischenprodukt war die Tatsache, daß bei der W.R. Trithionsäure, die dem Dioxysulfan genetisch am nächsten steht, nur in geringer Menge gebilet wird, während Tetrathionsäure das Hauptprodukt darstellt. Es läßt sich aber plausibel machen, warum auch bei Annahme von Dioxysulfan als Zwischenverbindung Tetrathionsäure als Hauptprodukt zu erwarten ist.

Für die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen einem einzelnen betrachteten Teilchen und einem Reaktionspartner ist die "mikroskopische Konzentration" des Reaktionspartners, die umgekehrt proportional dem Volumen des kleinsten Würfels ist, der neben dem betrachteten Teilchen noch ein Partnermolekül einschließt, maßgebend. Die "mikroskopische Konzentration" des Thiosulfates um das Dioxysulfan ist trotz der sehr geringen Gesamtkonzentration an Thioschwefelsäure extrem hoch, da beide Teilchen in der gleichen Reaktion innerhalb einer gemeinsamen Hydrathülle entstehen. Sie reagieren deshalb in der überwiegenden Zahl der Fälle miteinander nach:

(136)

Dies ist umsoweniger verwunderlich, als ja der Großteil des vierwertigen Schwefels als elektrophiles Disulfit und Schwefeldioxid, nicht aber als nukleophiles Hydrogensulfit vorliegt.

Die aus Dioxysulfan und Thioschwefelsäure entstandene Oxydisulfansulfonsäure kann mit Hydrogensulfition zur stabilen Tetrathionsäure weiterreagieren:



(137)

c) Die Entstehung des Schwefels

Als Reaktionsfolge, die von Dioxysulfan zu Schwefel führen würde, bietet sich an:

$$HS^- + HOSOH \longrightarrow HSSOH + OH^- \qquad (138)$$

$$x\ HSSOH \longrightarrow S_{2x} + x\ H_2O \qquad (139)$$

Nach den Ausführungen zur Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen Thiosulfat und Dioxysulfan und in Anbetracht der geringen Löslichkeit von Schwefelwasserstoff formuliert man die Entstehung des Schwefels besser von der Oxydisulfansulfonsäure aus als Konkurrenzreaktion zur Tetrathionsäurebildung.

$$HS^- + \begin{matrix} O \\ HOSSS\,OH \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O \\ HSSSS\,OH \\ O \end{matrix} + HO^- \qquad (140)$$

Die entstandene Trisulfansulfonsäure hat, wie alle Sulfanmonosulfonsäuren, die Tendenz, unter Rückbildung von Thiosulfat Schwefel abzuscheiden:

$$\begin{matrix} O^- \\ HOS\,SSS \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HS_2SS\,OH \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O \\ HOS\,SSSS_2H \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O^- \\ SS\,OH \\ O \end{matrix} \qquad (141)$$

$$\begin{matrix} O^- \\ HOS\,SSS \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HS_xSS\,OH \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O \\ HOS\,SS_{x+2}H \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O^- \\ SS\,OH \\ O \end{matrix} \qquad (142)$$

Der elektrophile Charakter des β-Schwefelatoms der Sulfansulfonsäuren und Sulfandisulfonsäuren, der bei allen ihren Reaktionen wie Sulfid-, Cyanid- und Sulfitabbau zutage tritt und sich auch in dem äußerst raschen Isotopenaustausch mit Thiosulfat manifestiert, erklärt sich wohl durch den Elektronensog des Sauerstoffes in der Thiosulfatgruppe.

In erheblich langsamerer Reaktion bildet sich auch aus der Thioschwefelsäure über den gleichen Mechanismus Schwefel:

$$\begin{matrix} O^- \\ HOS\,S \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HSS\,OH \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O \\ HOS\,SSH \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O^- \\ S\,OH \\ O \end{matrix} \qquad (143)$$

$$x\ HOSSSH \longrightarrow (x-1)\ HOSSH + HOSSS_xH \qquad (144)$$

Die geringe Geschwindigkeit der Reaktion (143) ist Ursache der Induktionsperiode, die man beim Ansäuern von verdünnten Thiosulfatlösungen bis zum Ausfallen des Schwefels beobachtet.

Das Verhältnis der Reaktivitäten von α- und β-Schwefel und damit in etwa auch das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Reaktion (143) und Reaktion (144) ergibt sich aus den Versuchen von A.B. van der HEIJDE (S. 27) über den Abbau von Tetrathionat mit markiertem Sulfid als rund 1:20. Gleichzeitig sind seine Ergebnisse beweisend für den hier gegebenen Mechanismus des Schwefelaufbaues über die Sulfansulfonsäuren. Denn nur über die Reaktionsfolge

$$OSSSSO^{--} + S^{x} \longrightarrow OSSS^{x} + SSO^{--} \qquad (145)$$

$$x\ OSSS^{x} \longrightarrow (x-1)\ OSS + OSSS^{x}_{x} \qquad (144a)$$

ist es möglich, das Ergebnis, daß nahezu hundert Prozent der Aktivität des Sulfides im gebildeten Schwefel auftauchen, zu erklären.

Formuliert man die raschen Reaktionen (134), (136), (140) und (142) mit markiertem Schwefelwasserstoff

$$HS^{x} + HOSS(OOH) \longrightarrow HS^{x}SOH + S(O^{-})(OH) \qquad (134a)$$

$$HOSS^{x}O^{-} + HOSOH \longrightarrow HOSS^{x}SOH + OH^{-} \qquad (136a)$$

$$HS^{x}{}^{-} + HOSS^{x}SOH \longrightarrow HS^{x}SS^{x}SOH + OH^{-} \qquad (140a)$$

$$x\ HOS\overset{O}{\underset{O}{S}}{}^{x}SS^{x}H \longrightarrow x\ HOS\overset{O}{\underset{O}{S}}{}^{x}H + (SS^{x})_{x} \qquad (142a)$$

so erkennt man, daß sich bei rechtzeitigem Abbruch einer W.R. mit aktivem Ausgangsmaterial ein anderes Ergebnis erwarten läßt als H.B. van der HEIJDE (S. 25) es erhielt, der auf rechliche Schwefelausbeute hinarbeitete um die Aktivität an Präparaten "unendlicher Schichtdicke" messen zu können. Diese Folgerung ließ sich bestätigen. Der Schwefel aus einer W.R. mit radioaktivem Schwefeldioxid, die eine Minute nach Beginn des Einleitens abgebrochen wurde, stammte zu neunundvierzig Prozent aus dem Schwefeldioxid (V. 121). Der Schwefel aus einer W.R. mit markiertem Schwefelwasserstoff, die auch früh abgebrochen wurde, kam zu neunundfünfzig Prozent aus dem Schwefelwasserstoff (V. 122). Auch dies ist ein Beweis für den gegebenen Mechanismus.

d) Die Nebenreaktionen

Bei der Schwefelbildung wird Thioschwefelsäure freigesetzt, die durch Konkurrenz mit dem Hydrogensulfit bei der Reaktion (137) Pentathionsäure bildet:

$$HOS\overset{O}{\underset{O}{S}}{}^{-} + HOSS\overset{O}{\underset{O}{S}}OH \longrightarrow HOS\overset{O}{\underset{O}{S}}SS\overset{O}{\underset{O}{S}}OH + OH^{-} \qquad (146)$$

Ein Beweis für die Entstehung der Pentathionsäure aus Thioschwefelsäure ist, daß sie zum Hauptprodukt wird, wenn man der schwefligen Säure vor der Reaktion mit Schwefelwasserstoff Thiosulfat zusetzt (V. 115).

Auf analoge Weise entstehen in geringer Menge höhere Polythionsäuren:

$$HOS\overset{O}{\underset{O}{S_{x}}}{}^{-} + HOSS\overset{O}{\underset{O}{S}}OH \longrightarrow HOS\overset{O}{\underset{O}{S_{x}}}SS\overset{O}{\underset{O}{S}}OH + OH^{-} \qquad (147)$$

Für die Bildung der Trithionsäure kommen zwei Wege in Betracht, einmal die Reaktion von Hydrogensulfit mit Dioxysulfan:

$$HOS\overset{O}{\underset{O}{}}{}^{-} + HOSOH \longrightarrow HOS\overset{O}{\underset{O}{S}}OH + OH^{-} \qquad (148)$$

(149)

Zum andern ist die Reaktion von Thioschwefelsäure mit dischwefliger Säure denkbar:

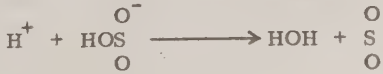
(130)

Es wurde versucht, nach chromatographischer Trennung der Polythionsäuren aus einer W.R. mit aktivem Ausgangsmaterial die Herkunft der Polythionsäuren, insbesondere der Trithionsäure, deren Isotopenaustausch mit Thioschwefelsäure und schwefliger Säure mit Sicherheit langsam genug ist, um nicht zu stören, zu ermitteln. Die erhaltenen Werte deuten eher auf eine Herkunft der Trithionsäure aus den Reaktionen (147) und (148) hin, sind aber infolge geringer Auswaagen und zu spät entdeckter Mängel der Analysenmethode nicht beweisend (V. 123).

3. Einfluß der Acidität auf den Verlauf der WACKENRODERschen Reaktion

a) Zusatz von Mineralsäure

Manche Autoren berichten von einer Begünstigung der Bildung höherer Polythionsäuren bei der W.R. durch einen Zusatz von Mineralsäure [88]. Dies ließ sich nicht bestätigen. Mineralsäure hemmt den Ablauf der W.R. und zwar die Polythionsäurebildung stärker als die Schwefelbildung (V. 114). Analog wirken natürlich die Polythionsäuren selbst, so daß bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in eine begrenzte Menge Wasser die Polythionsäurekonzentration nicht beliebig steigt, sondern zuletzt nur noch Schwefel entsteht. Den Grund für die Verhältnisse bildet das Gleichgewicht



(150)

über das die Wasserstoffionen die Hydrogensulfitkonzentrationen senken und dadurch die Reaktion (137) bremsen.

Die überaus starke Hemmung der W.R. durch die sehr schwache Blausäure (V. 116) ist durch die Wirkung der Wasserstoffionen nicht zu erklären. Denkbar wäre ein Antagonismus zwischen Cyanid- und Hydroxylion bei der Schwefeldioxidaddition:

(151)

(152)

Der spektroskopische Beweis für die Existenz eines solchen Schwefeldioxid-Cyanid-Komplexes steht noch aus.

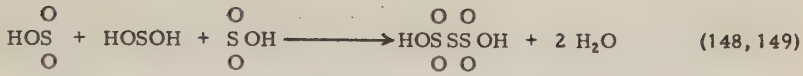
b) Die Reaktion bei geringer Wasserstoffionenkonzentration

Über die Reaktion zwischen Sulfid und Sulfit in schwach saurer bis alkalischer Lösung existiert eine breite Literatur, insbesondere auch über ihre Verwendbarkeit zur Reinigung technischer Gase [44,46,113,121,129,130,131,132,133,134]. Die für einzelne p_H-Bereiche angegebenen Reaktionen verlaufen nicht so eindeutig wie manche Patentschrift [135] das glauben machen will (V. 10), allein schon deshalb nicht, weil die Produkte unter den Darstellungsbedingungen nebeneinander nicht beständig sind (V. 11).

Richtig stellen sich die Verhältnisse so dar: Mit wachsender Hydroxylionenkonzentration steigt nach

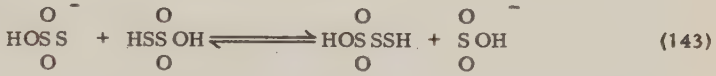
(120)

das Angebot an Hydrogensulfitionen, das einmal zu einem stärkeren Hervortreten der Reaktion



(148, 149)

und andererseits zum Aufhören des Thiosulfatzerfalles nach

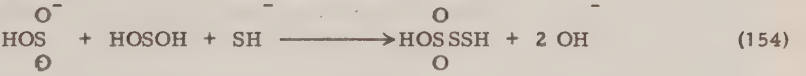


(143)

führt, so daß Thiosulfat und Trithionat zu Hauptprodukten, der Schwefel zum Nebenprodukt werden.

Bei weiterer Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration macht sich das damit verbundene Ansteigen des Angebotes an Hydrogensulfidionen nach

bemerkbar, indem die Trithionatbildung infolge der Konkurrenz des Hydrogensulfides wieder abnimmt zugunsten der Bildung von Thiosulfat.



(154)

(143)

In dem Aciditätsbereich endlich, in dem kein Disulfit mehr vorliegt, reagieren Sulfid und Sulfit nicht mehr miteinander.

4. Die Chromatographie der Polythionsäuren

So groß der Fortschritt war, den die Titrationsverfahren von A.KURTENACKER für die Polythionatchemie bedeuteten, sie können die letzten Ansprüche nicht erfüllen. Das liegt einmal an den Mängeln die der indirekten Analyse von Mehrstoffgemischen naturgemäß anhaften. Zum anderen mindert die Unbeständigkeit der höheren Polythionsäuren die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Daher wurde versucht, sich der Papierchromatographie als Analysenverfahren zu bedienen. Die Übernahme fremder Vorschriften führte dabei nicht zum Ziel (V. 17, 34, 46), auch nicht mit geringfügiger Abwandlung (V. 19). Bei der Erprobung einer großen Zahl von Lösungsmitteln ergaben sich folgende allgemeine Erkenntnisse:

Eluentien basischen Charakters bauen höhere Polythionate ab, insbesondere in Gegenwart von Sulfid, Sulfit oder Thiosulfat (V. 20).

In essigsauren Eluentien, die zum Teil von Kaliumpolythionaten sehr scharfe Chromatogramme liefern, wandern Tetrathionat und Pentathionat immer gemeinsam, ohne je getrennt zu werden. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß Tetrathionsäure und Hexathionsäure unter diesen Bedingungen (mäßige Acitität, wasserarmes Milieu) als ringförmige innere Anhydride oder als über Wasserstoffbrücken geschlossene Ringe vorliegen. Die Retentionsfaktoren sind bei essigsauren Eluentien stark von der Acidität der Probe und von der Art der vorliegenden Gegenionen abhängig (V. 32-71).

Bei halogenessigsauren Eluentien zeichnet sich eine beginnende Trennung von Tetrathionat und Pentathionat ab. Im übrigen bieten sie gegenüber der vorerwähnten Gruppe keinen wesentlichen Vorteil. Die Acititätsabhängigkeit der Retentionsfaktoren ist zwar nicht mehr so ausgeprägt wie bei den essigsauren Eluentien, stört aber doch noch stark (V. 72-84).

Eluentien mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, oder Schwefelsäure zeigen eine Phasengrenze, das heißt die Chromatogramme haben einen saueren und einen neutralen Bereich. Die Polythionsäuren wandern im neutralen Bereich langsamer, im sauren schneller als die Mineralsäuregrenze, so daß sie ungetrennt als scharfer Strich mit der Phasengrenze ziehen (V. 85-88).

Überchlorsauere Eluentien lassen sich so zusammensetzen, daß sie alle bekannten Polythionate einwandfrei trennen. Die Acititäts- und die Gegenionenabhängigkeit der Retentionsfaktoren ist minimal. Der einzige Mangel der Methode besteht darin, daß Thiosulfat in größerer Menge stört, da es verschwommen zwischen dem Trithionat und dem Tetrathionat erscheint, diese überdeckend. In der W.F. ist Thioschwefelsäure kaum enthalten, so daß zu deren Untersuchung perchlorsäurehaltige Eluentien mit Vorteil zu verwenden sind (V. 89-117).

I. Ausgangsmaterial

1. Reinschwefel

Schwefelblüte wurde nach vierundzwanzigstündiger Trocknung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, im Soxhlet über einer Schicht wasserfreien Silikagels umkristallisiert. Als Lösungsmittel bewährte sich dabei wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff, von dem sich der abfiltrierte Schwefel bei 100° im Vakuum in zwei Stunden befreien läßt. Andere Lösungsmittel, wie Äther, Tetrahydrofuran oder Chloroform führen nicht zum Ziel, da sie dem Schwefel so hartnäckig anhaften, daß auch tagelanges Erhitzen im Ölpumpenvakuum ihn nicht ganz davon befreit.

2. Polythionatdarstellung

a) Kaliumtrithionat

Trithionat wurde nach F.MARTIN und L.METZ [136] dargestellt. In 200 ml einer gesättigten Thiosulfatlösung wird unter Eiskühlung und Rühren Schwefeldioxid bis zur intensiven Gelbfärbung eingeleitet und nach deren Verschwinden der Vorgang wiederholt. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlbad läßt sich das ausgefallene Trithionat absaugen und mit Alkohol waschen. Von Thiosulfat und Sulfit wird das Salz durch Umfällen aus Wasser mit Alkohol befreit.

b) Kaliumpentathionat

Pentathionat wurde nach F.FOERSTER und K.CENTNER [137] dargestellt. Einer Lösung von 220 g Kaliumthiosulfat in 300 ml Wasser werden 5 g in möglichst wenig Natronlauge gelösten Arsentrioxides zugesetzt. Die Mischung wird auf -15°C gekühlt und mit 400 ml 36proz. Salzsäure der gleichen Temperatur versetzt. Es wird sofort vom reichlich ausgefallenen Kaliumchlorid und nach Stehen über Nacht von Arsensulfid abfiltriert. Vom Filtrat werden im Ölpumpenvakuum 250 ml in eine kohlensäuregekühlte Falle bei Zimmertemperatur überdestilliert. Der Rückstand wird unter Eiskühlung mit 50 g Kaliumkarbonat neutralisiert. Das ausgefallene Salz wird abgenutscht und durch Umkristallisieren aus schwach schwefelsaurer Lösung gereinigt.

c) Kaliumhexathionat

Die Herstellung von Hexathionat geschah nach H.STAMM und Mitarbeitern [53]. Eine Lösung von 90 g Kaliumthiosulfat und 12 g Kaliumnitrit in 90 ml Wasser von 0°C wird unter Umschwenken in ein -40°C kaltes Gemisch von 200 ml konzentrierter Salzsäure und 100 ml Wasser gegossen. Die Lösung wird durch Abnutschen vom ausgefallenen Kaliumchlorid befreit und in der beim Pentathionat beschriebenen Weise zum Kristallbrei eingeengt. Nach dem Absaugen auf einer Fritte läßt sich das Salz aus angesäuertem Wasser umkristallisieren.

II. Umsetzung von Schwefel mit schwefliger Säure

1. Qualitative Untersuchungen

Versuch 1

Zweck: Gewinnung eines ionenfreien Schwefelsoles aus W.F. zur Umsetzung mit Schwefeldioxid.

Durchführung: In einer Dialysierhülle wurde in 100 ml gesättigte schweflige Säure eine Stunde lang 2 Bl/sek Schwefelwasserstoff geleitet. Dann wurde die Hülle verschlossen und über Nacht einem Leitungswasserstrom ausgesetzt. Anderntags war der Inhalt ionenfrei aber der Schwefel klebte als plastischer Film an der Wand der Hülle. Eine Wiederholung führte zum gleichen Ergebnis.

Ergebnis: Der Versuch ist undurchführbar, da das Schwefelsol offenbar durch die Begleitsubstanzen stabilisiert wird und ohne sie nicht beständig ist.

Versuch 2

Zweck: Prüfung, ob Schwefelblüte mit schwefliger Säure reagiert.

Durchführung: Eine Aufschlämmung von Schwefelblüte in konzentrierter schwefliger Säure wurde eine Nacht magnetisch gerührt. Nach Aeration wurde mit Silbernitrat versetzt. Es kam kein Niederschlag.

Ergebnis: Schwefelblüte setzt sich mit schwefliger Säure nicht um.

C. Beschreibung der Versuche

Versuch 3

Zweck: Wiederholung von Versuch 2 unter Zusatz eines Netzmittels.

Durchführung: 1 g Schwefelblüte und 0.25 g Pril wurden mit 50 ml schwefliger Säure 60 Stunden magnetisch gerührt. Nach Entfernen des Schwefeldioxids fiel die Silbernitratprobe negativ aus.

Ergebnis: Das Ausbleiben einer Reaktion zwischen Schwefelblüte und schwefliger Säure beruht nicht auf der mangelnden Benetzung des Schwefels.

Versuch 4

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von S_6 gegen schweflige Säure.

Durchführung: Durch Ausschütteln eines Gemisches von konzentrierter Salzsäure und gesättigter Thiosulfatlösung mit Toluol nach A.H.W.ATEN [138] gewonnener S_6 wurde mit konzentrierter schwefliger Säure einige Minuten geschüttelt. Danach zeigte sich keine Reaktion mit Silbernitrat. Auch Zugabe von Pril änderte an dem Resultat nichts. Wiederholung der Silbernitratprobe nach 60 Stunden ergab ein positives Resultat.

Ergebnis: Bei der Umwandlung von S_6 in S_8 bilden sich in Gegenwart von schwefliger Säure auch Polythionsäuren, allerdings zu langsam, als daß die Umsetzung für die W.R. eine Rolle spielen dürfte.

Versuch 5

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von naszierendem Schwefel gegen schweflige Säure.

Durchführung: Im Reagenzglas wurden Zinn-II-chlorid, beziehungsweise Bariumhypophosphit mit überschüssiger, gesättigter schwefliger Säure übergossen. Erst über Nacht oder beim Erwärmen schied sich Schwefel ab, der sich im Gegensatz zum Schwefel aus einer W.R. absetzte. In der überstehenden klaren Lösung ließen sich mit Silbernitrat Polythionsäuren nachweisen.

Ergebnis: Bei der partiellen Reduktion von schwefliger Säure entstehen Polythionsäuren. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit spricht gegen die Vergleichbarkeit der Schwefeldioxidreduktion mit den Vorgängen in der W.F.

Versuch 6

Zweck: Untersuchung, ob an frischen Bruchstellen von Schwefelkristallen schweflige Säure angreift.

Durchführung: 10 g Schwefelblüte wurden in einer Kugelmühle 60 Stunden mit 100 ml schwefliger Säure zusammen vermahlen. Der resultierende Brei wurde mit destilliertem Wasser auf ein Faltenfilter gespült. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Schwefeldioxid befreit und lieferte danach mit Silbernitrat deutliche Polythionatreaktion.

Ergebnis: Während der Zerkleinerung reagiert Schwefel merklich mit schwefliger Säure.

Versuch 7

Zweck: Prüfung, ob Verunreinigungen der Schwefelblüte den positiven Ausgang des Versuches 5 verursacht haben.

Durchführung: Wie Versuch 5 jedoch unter Verwendung von Reinschwefel.

Ergebnis: Auch Reinschwefel reagiert während der Zerkleinerung mit schwefliger Säure.

2. Quantitative Untersuchungen

Versuch 8

Zweck: Quantitative Verfolgung des Abbaues von Schwefel durch schweflige Säure während der Zerkleinerung.

Durchführung: In einer Kugelmühle wurden 100 g Reinschwefel mit 200 ml gesättigter schwefliger Säure vermahlen. In zeitlichen Abständen entnommene Proben wurden nach halbstündiger Aeration im Wasserstrahlvakuum mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzt. Dann wurde mit Bariumchlorid die Schwefelsäure gefällt. Nach Filtration wurde mit Brom oxydiert und abermals das Bariumsulfat abgesaugt. Es ergaben sich die Werte:

Nach	aus Schwefelsäure:		aus Polythionsäuren:	
	$BaSO_4 \sim S$		$BaSO_4 \sim S$	
	mg/ml		mg/ml	
2 Std.	-	-	2.7	0.37
5 Std.	0.2	0.02	3.2	0.45
24 Std.	0.2	0.02	5.2	0.71
52 Std.	0.3	0.025	5.4	0.74

Ergebnis: Solange die Korngröße des Mahlgutes sich ändert, wird ein sehr geringer Teil des Schwefels abgebaut. Mit abnehmender Mahlwirkung kommt die Reaktion bei einem Umsatz von 0.2‰, bezogen auf den eingesetzten Schwefel, zum Stillstand.

Versuch 9

Zweck: Bestimmung der Hydrolyse des Schwefels während der Zerkleinerung.

Durchführung: 100 g Reinschwefel wurden mit 200 ml Wasser in der Kugelmühle vermahlen. In zeitlichen Abständen entnommene Proben wurden wie in Versuch 8 analysiert. Innerhalb einer Woche ließ sich kein Umsatz nachweisen.

Ergebnis: Die Hydrolyse des Schwefels liefert keinen Beitrag zum Ergebnis vom Versuch 8.

III. Untersuchung der WACKENRODERschen Reaktion bei geringer Acidität

1. Arbeitsmethode

Die Resultate dieses Abschnittes wurden nach folgender Vorschrift von A.KURTENACKER [71] erarbeitet:

Man läßt ein Aliquot der zu analysierenden Lösung in saure eingestellte Jodlösung fließen und titriert mit eingestellter Thiosulfatlösung zurück. Verbrauch: a ml Jod.

Ein weiteres Aliquot der Lösung wird durch Formalin (5 ml) von schwefliger Säure befreit und gegen Phenolphtalein neutralisiert. Fünf Minuten später wird mit 20 ml Eisessig angesäuert und gegen Stärke mit Jod titriert.

Verbrauch: b ml Jod

$$\frac{b}{10} = \text{mMol Thiosulfat}$$

$$\frac{a - b}{20} = \text{mMol Sulfit}$$

Das dritte Aliquot wird mit 30 ml 0.4n Natriumsulfitlösung versetzt und neutralisiert. Nach Zusatz von 5 ml Formalin und 20 ml Essigsäure titriert man mit Jod.

Verbrauch: c ml Jod

Ein viertes Aliquot der Lösung befreit man mit Jod von Sulfit und Thiosulfat, verdünnt auf 250 ml, neutralisiert und gibt 7 ml 10proz. Kaliumcyanidlösung zu. Nach fünf Minuten werden 5 ml Formalin und dann ebensoviel halbkonzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und mit Jod bis zur Blaufärbung von Stärke titriert, die fünf Minuten bestehen bleiben soll.

Verbrauch: d ml Jod

$$\frac{c - d - \frac{b}{2}}{10} = \text{mMol Pentathionsäure}$$

$$\frac{2d - c - \frac{b}{2}}{10} = \text{mMol Tetrathionsäure}$$

Das fünfte Aliquot wird nach Jodoxydation mit 20 ml 0.4n Natriumsulfidlösung versetzt und neutralisiert. Nun wird 10 Minuten lang bis fast zum Sieden erhitzt und dann mit 40 ml 10proz. Natriumacetat und 40 ml 2n Essigsäure gepuffert. Unter Durchleiten von Kohlensäure kocht man eine Viertelstunde lang und titriert nach dem Abkühlen mit Jod.

Verbrauch: e ml Jod

Vom e-Wert muß man den Blindwert, den die Sulfidlösung regelmäßig liefert, subtrahieren und erhält e'.

$$\frac{e' - 2d}{20} = \text{mMol Trithionat}$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist die Abwesenheit von Polythionsäuren mit einer höheren Kettenlänge als 5.

2. Titrationen

Versuch 10

Zweck: Untersuchung, ob die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Bisulfit nach

$$4\ NaHSO_3 + H_2S \longrightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2S_3O_6 + 3\ H_2O \quad (154)$$

quantitativ verläuft.

Durchführung: In eine konzentrierte Lösung von 1.2 Mol (151.2 g) Natriumsulfit wurde bis zur Gewichtszunahme um 38.4 g Schwefeldioxid aus der Bombe geleitet, so daß eine Lösung von 1.2 Mol Bisulfit vorlag. In diese wurde bis zur Gewichtszunahme um 10.2 g Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung und magnetischem Rühren geleitet, entsprechend einer Schwefelwasserstoffaufnahme von 0.3 Mol, beziehungsweise einem Molverhältnis von Schwefelwasserstoff zu Bisulfit wie 1:4. Während des Einleitens schied die Lösung entgegen der Reaktionsgleichung Schwefel ab, der sich in der Folgezeit noch mehrte. Zur Analyse wurden jeweils 20 ml mit der Vollpipette entnommen und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Davon wurden für die einzelnen Titrationen je 5 ml, entsprechend 1 ml der Ausgangslösung, verwendet. Beginnend 3.5 Stunden nach dem Ansetzen des Versuches wurde täglich, später in größeren Abständen über 6 Wochen die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Es zeigte sich, daß zu keiner Zeit der Hauptteil des in Lösung befindlichen Schwefels als aequimolekulares Gemisch aus Thiosulfat und Trithionat vorlag.

Tabelle II

Die Einzelwerte:

	Std.	Tage							
	3.5	1	2	5	7	10	14	19	42
		mMol x 10							
Thiosulfat	4.45	3.8	3.4	3.3	3.1	3.1	2.75	2.04	0.5
Sulfit	6.25	5.95	5.76	4.2	3.3	2.11	1.09	0.79	1.05
Pentathionat	0.38	0.5	0.65	0.5	0.1	0.15	0.41	0.72	1.25
Tetrathionat	--	--	0.1	0.3	1.15	2.04	2.3	2.3	3.2
Trithionat	1.9	1.9	1.95	2.9	2.9	2.91	3.16	3.2	2.45
Sulfat	--	2.05	2.12	2.51	3.05	3.3	3.95	4.84	9.41

Ein analoger Versuch, in dem das Bisulfit durch Ansäuern von Sulfitlösung dargestellt wurde, führte zu ähnlichen Resultaten.

Ergebnis: Gleichung (154) beschreibt die Reaktion zwischen Hydrogensulfit und Schwefelwasserstoff nicht adaequat.

Versuch 11

Zweck: Untersuchung des Verhaltens einer aequimolekularen Mischung von Thiosulfat und Trithionat.

Durchführung: Lösungen von 11.545 g (42.2 mMol) Trithionat und 8.10 g (42.3 mMol) Kaliumthiosulfat in je 200 ml Wasser wurden gemischt. Beginnend 30 Minuten nach dem Mischen wurde in wachsenden Zeitabständen die Zusammensetzung ermittelt. Die einzelnen Titrationen wurden an Proben von 5 ml gemacht. Es ergaben sich die Werte:

Tabelle III

	Ansatz	Min.	Std.	Tage									
		30	20	2	3	6	9	14	20	27	35	48	59
				mMol x 10									
Thiosulfat	5.3	5.17	4.93	4.87	4.87	4.54	4.05	3.37	2.57	1.63	0.85	0.46	0.31
Sulfit	--	0.06	0.41	0.63	1.0	1.1	1.18	0.79	0.64	0.35	0.22	0.12	0.02
Pentathionat	--	0.3	0.3	0.3	0.3	0.35	0.41	0.68		0.72	0.89		0.97
Tetrathionat	--	--	--	0.72	0.86	0.89	1.17	1.38	1.93	2.0		2.9	3.16
Trithionat	5.3	5.3	4.1			4.0		2.46	1.94	2.77	2.06	1.5	1.5
Sulfat	--	--	0.48	0.48	0.51	0.9	1.67	2.52	3.35	5.06	5.39	6.74	6.9

Der ab der zweiten Woche ausfallende Schwefel dürfte aus einer Thiosulfatzersetzung durch die bei der Trithionathydrolyse anfallende Schwefelsäure stammen.

Ergebnis: Die Mischung von Thiosulfat und Trithionat setzt sich rasch mit Polythionaten ins Gleichgewicht. Das Ergebnis des vorigen Versuches läßt sich nicht so deuten, daß erst Thiosulfat und Trithionat entstünden, aber durch Weiterreaktion zu den Werten der Tabelle II führten, da Tabelle III sich davon wesentlich unterscheidet.

Versuch 12

Zweck: Untersuchung des Verhaltens einer aequimolekularen Mischung aus Thiosulfat und Trithionat bei konstanter Acidität.

Durchführung: 50 mMol (9.515 g) Kaliumthiosulfat und 50 mMol (13.518 g) Kaliumtrithionat wurden in je 150 ml Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden zu 100 ml eines Puffergemisches, enthaltend 3 g Eisessig und 4.102 g Natriumacetat, gegossen. Dann wurde wieder die zeitliche Änderung der Zusammensetzung verfolgt. Die Werte sind:

Tabelle IV

	Ansatz	Std.	Std.	Tage										
		2	20	2	3	5	6	7	8	9	12	16	20	26
				mMol x 10										
Thiosulfat	6.25	5.8	5.7	6.0	6.0	5.93	6.27	6.6	6.43	6.32	6.2	5.9	5.1	6.46
Sulfit	-	0.7	0.44	0.34	0.37	0.64	0.37	0.22	0.38	0.49	0.5	1.14	1.05	1.04
Pentathionat	-	0.1	0.2	0.25	0.3	0.5	0.53	0.12	0.2	0.16	0.5	0.7	1.2	1.2
Tetrathionat	-	-	0.06	0.14	0.15		0.17	0.18	0.2	0.56	0.6	0.65	0.75	2.3
Trithionat	6.25		5.51	5.48	5.38	5.26	5.2	5.15	4.59	4.21	3.92	3.45	3.00	-
Sulfat	-	-	0.28	0.48	0.51	1.06		1.12	1.23	1.41	1.65	2.22	3.26	4.72

Die Stabilität des Thiosulfates erhöht sich durch die Pufferung erwartungsgemäß, die Schwefelausscheidung bleibt aus.

Ergebnis: Der Schwefel, der aus Lösungen von Thiosulfat und Trithionat ausfällt, rührt aus der Säurezersetzung des Thiosulfates her.

Versuch 13

Zweck: Untersuchung der Veränderung einer Trithionatlösung mit der Zeit.

Durchführung: Die Zusammensetzung einer Lösung von 5 g Kaliumtrithionat in 200 ml Wasser wurde am fünften und am fünfundzwanzigsten Tag nach dem Auflösen ermittelt.

Die Werte:

Tabelle V

	Ansatz	5 Tage	25 Tage
	mMol x 10/5ml		
Thiosulfat	-	0.39	0.12
Sulfit	-	0.99	0.6
Pentathionat	-	0.01	0.6
Tetrathionat	-	1.29	2.36
Trithionat	9.23	6.02	2.65
Sulfat	-	2.24	6.8

Ergebnis: Außer Schwefel entstehen bei der Hydrolyse des Trithionates dieselben Produkte wie in Gemischen aus Thiosulfat und Trithionat.

IV. Chromatographie der Polythionsäuren

1. Entwickeln und Fixieren

Versuch 14

Zweck: Auffinden eines Sprühmittels für Polythionatchromatogramme.

Durchführung: Papierstreifen wurden mit Sulfid, Thiosulfat, Trithionat und Hexathionatlösung an markierten Punkten betropft, mit verschiedenen Sprühmitteln behandelt und im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Die erprobten Sprühmittel waren:

Angesäuerte Zinn(II)-chloridlösung:

In der Kälte lieferte nur Sulfid einen schwarzen Fleck. Beim Erwärmen verschwand der Sulfidfleck und die anderen Substanzen wurden schwach braun sichtbar, Tetrathionat zum Unterschied von den übrigen mit gelber Farbe.

Stannitlösung:

In der Kälte erscheinen alle Substanzen tiefschwarz. Das Papier wird durch das Alkali des Sprühmittels merzerisiert. Beim Erwärmen verschwinden die Flecken partiell.

Quecksilber(II)-chloridlösung:

In der Kälte erscheint nur der Sulfidfleck.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Quecksilber(I)-nitratlösung:

In der Kälte erscheinen die Flecken von Sulfid, Thiosulfat und Trithionat sehr dunkel, die der übrigen Substanzen heller.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Plumbitlösung:

In der Kälte wird keine Substanz sichtbar.

Beim Erwärmen tauchen sehr schwach die Flecken von Pentathionat und Hexathionat auf.

Bleiacetatlösung:

In der Kälte liefert nur Sulfid einen braunen Fleck.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Kupfersulfatlösung:

In der Kälte liefert nur Sulfid einen Fleck.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Ammoniakalische Kupfersulfatlösung:

In der Kälte wird kein Fleck sichtbar.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Ammoniakalische Kupfersulfatlösung, durch Kaliumcyanid eben entfärbt:

In der Kälte erscheint kein Fleck.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Essigsaure Kupfer(I)-cyanidlösung:

In der Kälte erscheint kein Fleck.

Beim Erwärmen scheinen die Flecken von Thiosulfat und Trithionat mit rosa Farbe schwach auf.

Ammoniakalische Kupfer(I)-cyanidlösung:

In der Kälte erscheint kein Fleck.

Beim Erwärmen kommen die Flecken aller Substanzen schwach mit brauner Farbe.

Kupfer(I)-cyanid in Kaliumcyanidlösung:

In der Kälte erscheint kein Fleck.

Beim Erwärmen ändert sich nichts.

Kupfer(II)-pyridinkomplexlösung:

In der Kälte erscheinen blaue Flecken aller Substanzen auf blauem Grund, die im Durchlicht erkennbar sind.

Beim Erwärmen geht die Farbe des Grundes in Grau, die der Flecken in Braun über.

Kupfersulfatlösung, mit Kupferpulver gekocht:

In der Kälte erscheinen keine Flecken.

Beim Erwärmen zeichnen sich alle Substanzen hellbraun ab.

0.1n Jodlösung, 1proz. an Natriumazid:

In der Kälte zeigt sich der Thiosulfatfleck weiß auf rotem Grund.

Beim Erwärmen verschwindet die Jodfarbe des Papieres und damit der Fleck.

Ammoniakalische Silbersalzlösung:

In der Kälte erscheinen die Flecken aller Substanzen mit schwarzbrauner Farbe, bis auf den des Trithionates.

Beim Erwärmen erscheint auch der Trithionatfleck, gleichzeitig dunkelt das Papier nach und wird am Licht bald ganz schwarz.

Silbernitratlösung, 1n an Salpetersäure:

In der Kälte erscheinen die Flecken aller Substanzen, auch der des Trithionates, mit brauner Farbe.

Beim Erwärmen dunkelt das Papier erheblich weniger nach, als es beim vorigen Sprühmittel der Fall war. Am Licht werden die Streifen aber auch hier mit der Zeit schwarz.

Ergebnis: Das empfindlichste Polythionatreagens ist Stannitlösung. Seine Verwendung ist aber wegen der zerstörenden Wirkung auf das Papier auf Fälle beschränkt, in denen die Chromatogramme nicht erhalten bleiben sollen. Unter den übrigen Sprühmitteln ist salpetersaure Silbernitratlösung das beste.

Versuch 15

Zweck: Erprobung von Fixiermethoden für mit saurer Silbernitratlösung entwickelte Chromatogramme.

Durchführung: Es erwies sich als nicht möglich, nach dem Besprühen das überschüssige Silbernitrat, das für die Nachdunkelung der Chromatogramme am Licht verantwortlich ist, mit Leitungswasser auszuwaschen, da das

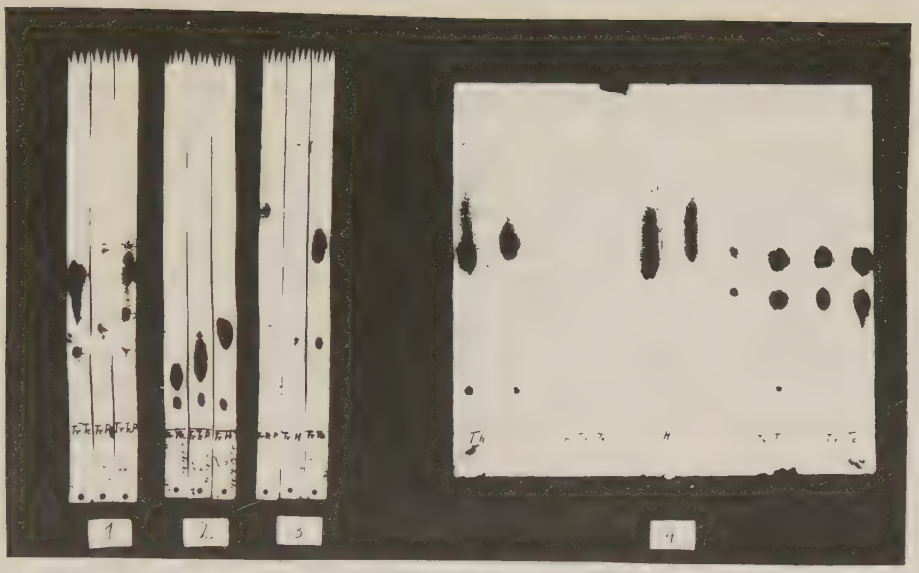


Abb. 2

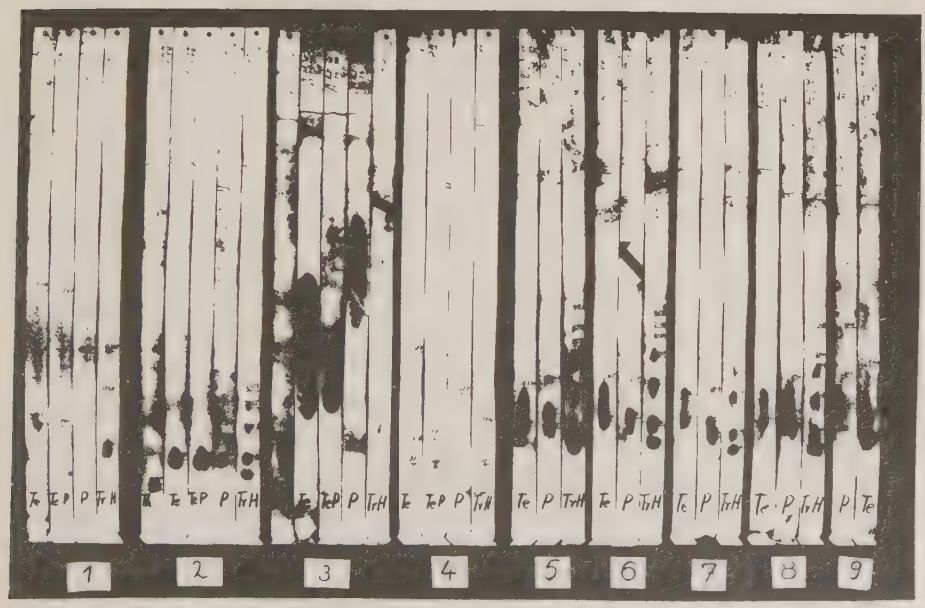


Abb. 3

Chlorid im Wasser hinreichte, um in den Chromatogrammen einen Niederschlag von Silberchlorid zu hinterlassen, der seinerseits die Chromatogramme am Licht verdunkelte.

Deshalb wurde in ein 5-Ltr.-Becherglas über Quecksilber ein Exsikkatoreneinsatz gestellt und es wurde mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Das Becherglas wurde erhitzt und mit den frischbesprühten Chromatogrammen beschickt. Das Wasser löste das überschüssige Silbernitrat aus den Chromatogrammen und gab es unter Aufnahme von dessen Ionen an das Quecksilber ab. Die ersten Chargen von Chromatogrammen wurden auf diese Weise optimal entsilbert, wobei sich Quecksilber(I)-nitrat im Waschwasser ansammelte. Dieses Salz hatte anfänglich die Wirkung, die Polythionatflecken weiterer Chromatogramme scheinbar selektiv nachzudunkeln, später reduzierte es auch das Silber in den Chromatogrammen, bevor es herausgelöst war.

Um diesen Effekt zu umgehen, wurde das Quecksilber auf dem Boden des Bades durch Blei ersetzt. Unerklärlicherweise traten dabei aber ähnliche Erscheinungen auf. Ein Nachteil der Methode war auch die geringe Festigkeit des Papiers im heißen Wasser, die oft zur mechanischen Zerstörung der Chromatogramme führte.

Ergebnis: Die Methode der Extraktion der Chromatogramme mit heißem Wasser unter kontinuierlichem Abfangen der Silberionen ist praktikabel aber nicht ideal.

Versuch 16

Zweck: Erprobung der Entsilberung von Chromatogrammen durch Komplexbildner.

Durchführung: Es wurde versucht, Chromatogramme, die mit saurer Silbernitratlösung besprüht waren, durch Immersion in Natriumthiosulfatlösung zu entsilbern. Die Säure des Chromatogramms setzte aber aus dem Thiosulfat genügend Schwefelwasserstoff frei, um das Silber noch auf dem Chromatogramm zu fällen. Der Versuch, das Thiosulfat durch Kaliumcyanid zu ersetzen schlug fehl, da dieser starke Komplexbildner auch die Flecken aus dem Papier bleichte. Die Erprobung von Ammoniak als Entsilberungsmittel hatte Erfolg. Tränkte man die mit saurer Silbernitratlösung besprühten Chromatogramme mit konzentriertem Ammoniak und wässerte unter der fließenden Leitung, so erhielt man Streifen, die für dauernd weiß blieben und auf denen die Silbersulfidflecken deutlich zu sehen waren.

2. Versuchsanordnung und Darstellung der Ergebnisse

Zur Chromatographie wurde in der Regel das Papier 598 L von Schleicher u. Schüll verwendet. Es wurde im allgemeinen auf 25 mm breiten und 0.58 m langen Streifen aufsteigend gearbeitet. Als Gefäße dienten 35 mm weite Röhren von 60 cm Höhe, die etwa 4 cm hoch mit Eluens gefüllt waren. Der Startpunkt wurde 6 cm vom unteren Streifenende gesetzt. Die Laufzeit richtete sich nach der Steiggeschwindigkeit der Eluentien, meist betrug sie aber 24 Stunden. Es werden hier photographische Reproduktionen ausgewählter Streifen gegeben. Sie sind mit schwacher Belichtung auf Reproduktionsfilm aufgenommen und auf extrahartes Papier kopiert. Die aufgetragenen Substanzen sind unter der Startlinie angegeben. Es bedeuten: Th Thiosulfat, Tr Trithionat, Te Tetrathionat, P Pentathionat, H Hexathionat und W WACKENRODERsche Flüssigkeit.

3. Basische Eluentien

Versuche 17 bis 25

Zweck: Chromatographische Trennung von Polythionatgemischen durch basische Eluentien.

Durchführung:

17. Das Lösungsmittel von F.H.POLLARD, J.F.W. Mc OMIE und D.J.JONES [79] wurde nach Vorschrift absteigend angewandt. Bei Zimmertemperatur waren die Flecken der höheren Polythionate verschwommen, der Trenneffekt gering, Abb. 2, 1.

18. Der Versuch wurde in der Kühltruhe bei -25°C wiederholt. Hierbei ergaben sich schärfere Flecken, doch war das Verfahren zu umständlich, Abb. 2, 2; 3.

19. Eine Abwandlung des Gemisches t-Butanol/Aceton/Wasser/Kaliumazetat 15/65/20/0.5 zu t-Butanol/Aceton/Formalin/Wasser/Kaliumazetat 15/55/20/10/0.5 lieferte kaum bessere Ergebnisse, Abb. 2, 4.

20. Pentathionat wurde einmal in Wasser und einmal in schwefliger Säure gelöst und mit dem POLLARDschen Lösungsmittel chromatographiert. Die in schwefliger Säure gelöste Probe zeigte dabei einen Thiosulfat- und Trithionatflecken.

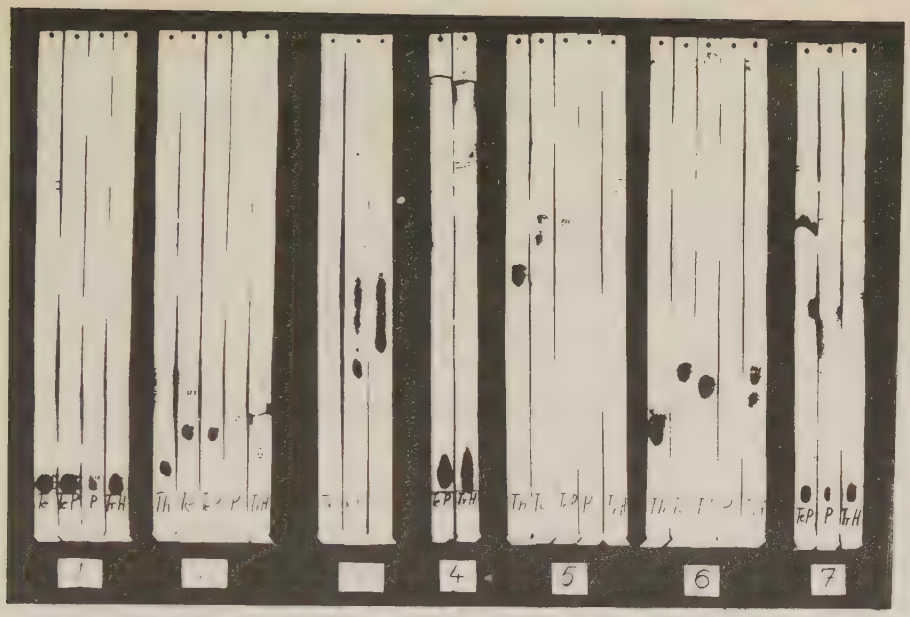


Abb. 4

Abb. 5

21. Das Gemisch Aethanol/Dioxan/Wasser/Kaliumazetat 40/40/20/05 wurde aufsteigend erprobt. Die Trennung der höheren Polythionate war ungenügend, Abb. 3, 1.

22. Die Mischung n-Butanol/Aceton/Wasser/Pyridin 70/10/20/10 ließ, bei sonst passabler Trennung der Polythionate, eine Scheidung von Tetrathionat und Pentathionat vermissen, Abb. 3, 2.

23. Das Eluens Methanol/Aethanol/Wasser/Pyridin 55/25/20/1 vermochte Tetrathionat und Pentathionat nicht quantitativ zu trennen. Den Flecken fehlte es an Schärfe, Abb. 3, 3.

24. Das Lösungsmittel n-Butanol/Aceton/Wasser/2n Ammoniak 70/30/25/5 trennte die höheren Polythionate nicht befriedigend und lieferte Mehrfachzonenbildung, die möglicherweise auf einen Abbau der höheren Polythionate zurückgeht. Abb. 3, 4.

25. Die Lösungsmittelkombination Amylalkohol/Dioxan/Wasser 30/40/20 wurde mit den Gehalten an 2n Ammoniak: 0.1 ml (Abb. 3, 5), 0.3 ml (Abb. 3, 6) 0.6 ml (Abb. 3, 7), 1 ml (Abb. 3, 8) und 2 ml (Abb. 3, 9) erprobt. Zunehmender Basengehalt ließ die Chromatogramme unschärfer werden. Sehr schön ließ sich bei mittleren Basenkonzentrationen eine Doppelzonenbildung sowohl für Tetra- als auch für Pentathionat erkennen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit beider zur Überlappung der Flecken führte.

Ergebnis: Basenhaltige Eluentien eignen sich zur Chromatographie der Polythionsäuren nicht.

4. Neutrale Eluentien

Versuche 26 bis 31

Zweck: Chromatographische Trennung von Polythionaten durch neutrale, amphotere und sehr schwach saure Eluentien.

Durchführung:

26. Bei der aufsteigenden Chromatographie mit dem Lösungsmittel t-Butanol/Wasser 75/25 blieben alle Polythionate auf der Startlinie, Abb. 4, 1.

27. Das Eluens i-Propanol/Wasser 75/25 trennte Polythionate, jedoch Tetrathionat und Pentathionat nur unvollkommen, Abb. 4, 2.

28. Die Mischung Aethanol/Wasser/Aminoessigsäure 70/30/5 lieferte infolge Doppelzonenbildung des hinter dem Tetrathionat zurückbleibenden Pentathionates keine brauchbare Trennung der beiden Substanzen, Abb. 4, 3.

29. Mit dem Gemisch Phenol/Aceton/Wasser 80/75/20 wanderten die Polythionate eine minimale Strecke, Abb. 4, 4; 7.

30. Mit Wasser gesättigtes Phenol ließ die Polythionate unter ungenügender Auftrennung weit mitlaufen. Insbesondere Tetra- und Pentathionat hatten den gleichen Retentionsfaktor, Abb. 4, 5.

31. Die Kombination Phenol/Glykol/Wasser 70/10/20 trennte nur Thiosulfat und Trithionat von den höheren Polythionaten, die einen gemeinsamen Fleck lieferten, Abb. 4, 6.

Ergebnis: Die untersuchten Eluentien neutralen bis schwach sauren Charakters eignen sich nicht zur Polythionatchromatographie.

5. Essigsaure Eluentien

Versuche 32 bis 65

Zweck: Chromatographische Trennung von Polythionaten durch essigsaure Eluentien.

Durchführung:

32. Die Mischungen aus Eisessig und Wasser im Verhältnis 70/30, 80/20 und 90/10 trennten nicht einmal Trithionat und Hexathionat. Der gemeinsame Retentionsfaktor sinkt erwartungsgemäß mit dem Wassergehalt, Abb. 5, 1.

33. Die Unterschiede der Retentionsfaktoren bei dem Eluens n-Butanol/Eisessig/Wasser 25/50/25 reichten zu einer brauchbaren Polythionattrennung nicht aus, Abb. 5, 2.

34. Die Lösungsmittel, die durch Schütteln von n-Butanol/Eisessig/Wasser in den Verhältnissen 6/3/1, 3/6/1, 2/7/1 (Abb. 5, 3) und 4/5/1 (Abb. 5, 4)

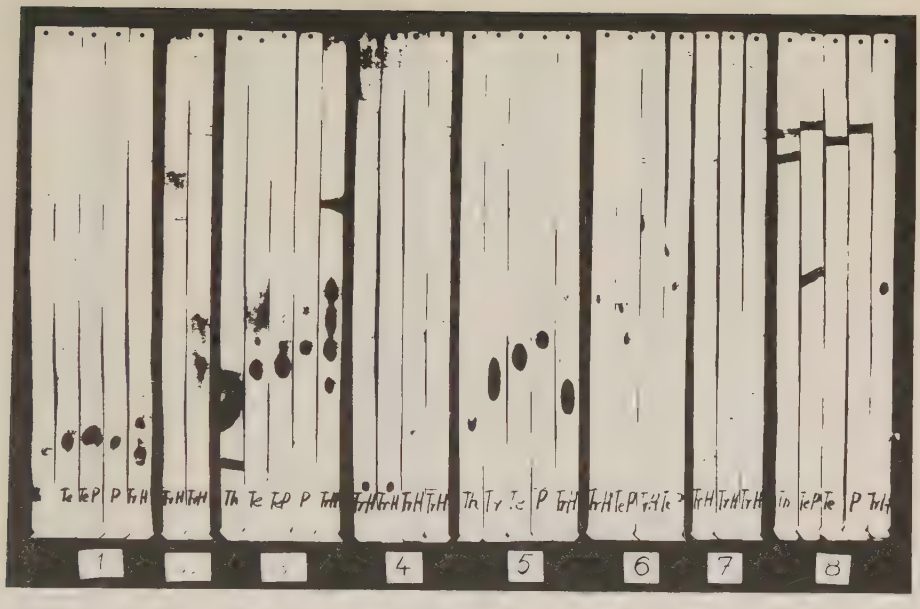


Abb. 6

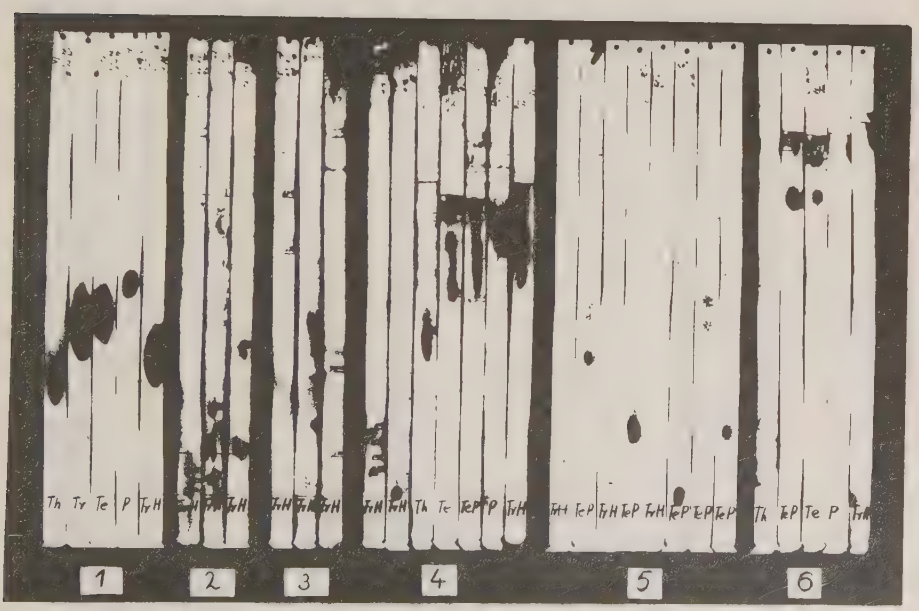
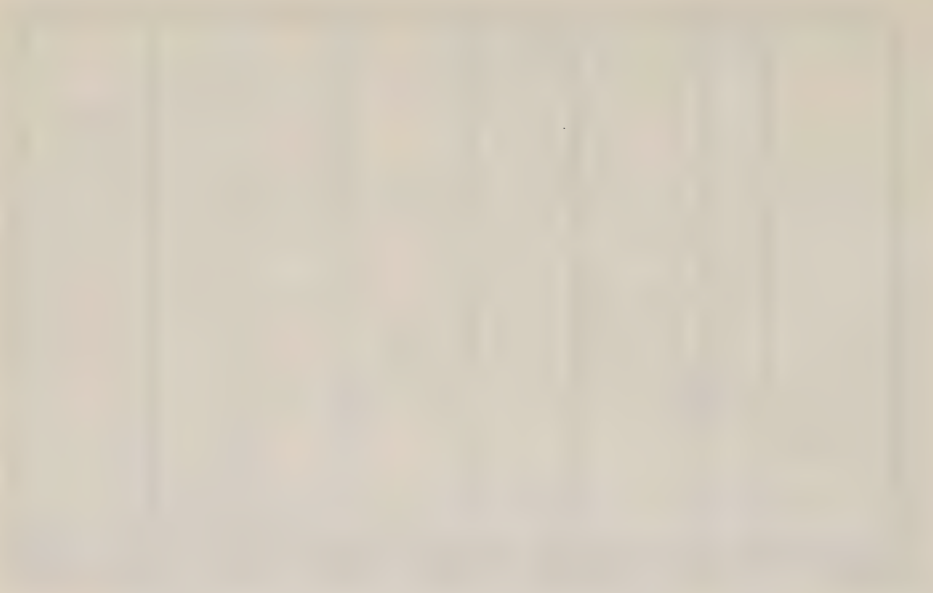


Abb. 7



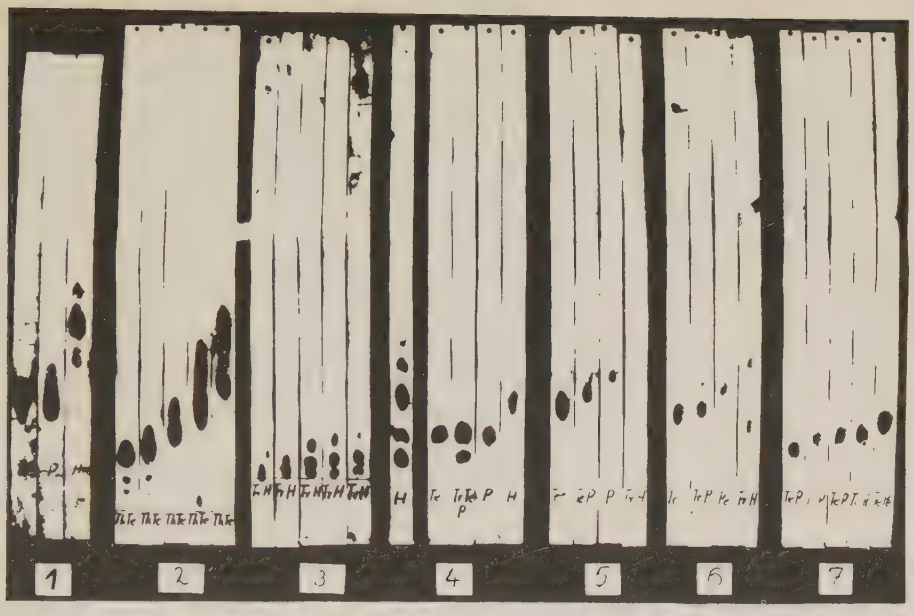


Abb. 8

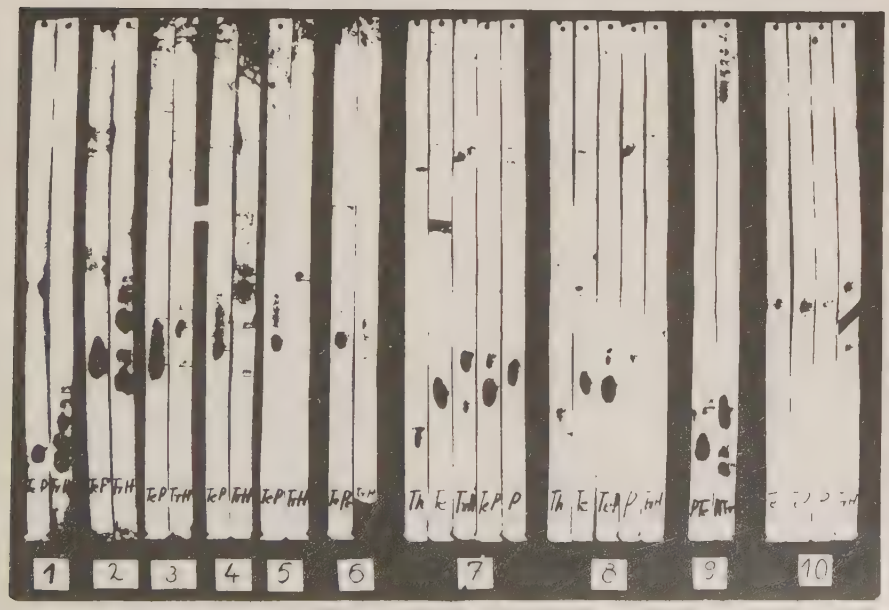


Abb. 9

bis zur Sättigung entstehen, trennten mit zunehmendem Wassergehalt höhere Polythionate (in Form von verunreinigtem Hexathionat eingesetzt und daher mit H bezeichnet) besser. Für die Trennung niederer Polythionate waren die Retentionsfaktoren zu gering.

35. Die Kombination t-Butanol/Eisessig/Wasser 4/1/5 trennte Polythionate und Thiosulfat nicht, Abb. 5, 10.

36. Die Mischung aus i-Butanol/Wasser/Eisessig 65/25/10 trennte die Polythionate, bei geringer Gesamtwanderung. Es blieben aber Thiosulfat und Trithionat und Tetrathionat und Pentathionat ungetrennt, Abb. 6, 1.

37. Die Kombination Dioxan/Wasser/Eisessig 50/50/3 und 70/30/4 trennten gerade noch Trithionat und Hexathionat in diffuse Flecken, Abb. 6, 2.

38. Die Gemische Aethanol/Wasser/Eisessig 65/30/5 (Abb. 6, 3) und 70/25/5 (Abb. 6, 5) ermöglichten trotz Doppelzonenbildung des Tetrathionates eine qualitativ brauchbare Trennung von Tetrathionat und Pentathionat und auch der übrigen Polythionate. Abb. 6, 4 sollte den Einfluß wachsenden Wassergehaltes auf den Abstand des Tri- und des Hexathionatflecks darstellen. Wären die Flecken nicht teilweise für die Reproduktion zu schwach, würde eine Zunahme des Abstandes, aber auch der Retentionsfaktoren mit dem Wassergehalt sichtbar.

39. In den Lösungsmittelgemischen Glyzerin/Wasser/Eisessig 70/10/10 bis 50/40/10 wanderten die Polythionate ungetrennt fast mit der Lösungsmittelfront, Abb. 6, 6.

40. Den Einfluß des steigenden Wassergehaltes der Mischungen Methanol/Wasser/Eisessig 90/10/3, 80/20/3 und 70/30/3 auf die Retentionsfaktoren von Tri- und Hexathionat zeigt Abb. 6, 7. Die Mischungen 65/30/5 (Abb. 6, 8) und 70/25/5 (Abb. 7, 1) vermochten zwar Penta- und Tetrathionat zu trennen, aber Tri- und Tetrathionat hatten denselben Retentionsfaktor.

41. Den Einfluß des Wassergehaltes der Mischungen Aceton/Wasser/Eisessig in den Verhältnissen 90/10/3; 80/20/3; 70/30/3 auf die Aufspaltung von Tri- und Hexathionat zeigt Abb. 7, 2.

42. Abb. 7/3 gibt dasselbe für das Gemisch Pyridin/Wasser/Eisessig in den gleichen Verhältnissen wieder.

43. Das Eluens Dimethylformamid/Wasser/Eisessig 70/25/5 ließ die Polythionate ungetrennt mit der Front wandern, Abb. 7, 4. Die beiden ersten Streifen zeigen die Verhältnisse bei geringerem Wassergehalt.

44. Die Kombination Tetrahydrofuran/Wasser/Eisessig in verschiedenen Konzentrationen führte nicht zu brauchbaren Polythionatchromatogrammen, Abb. 7, 5.

45. Die Mischung Glykol/Wasser/Eisessig bewirkte insofern eine Trennung zwischen Tetrathionat und den anderen Polythionaten, als dieses als einziges nicht mit der Lösungsmittelfront wanderte, Abb. 7, 6.

46. In dem Lösungsmittel, das man durch Schütteln von n-Butanol/Acetessigester/Wasser/Eisessig 8/2/1/8 bis zur Sättigung erhält [80,88], hatten Tetra- und Pentathionat den gleichen Retentionsfaktor, Abb. 8, 1.

47. In der Kombination n-Butanol/Aceton/Wasser/Eisessig in den Verhältnissen 80/20/25/5; 70/30/25/5; 60/40/25/5; 30/70/25/5 und 20/80/25/5 wuchsen die Retentionsfaktoren der niederen Polythionate (Trithionat und Pentathionat entstehen beim Auftragen von Thiosulfat und Tetrathionat aus diesem) mit dem Acetongehalt, Abb. 8, 2. Auch die der höheren Polythionate nahmen mit dem Acetongehalt zu, Abb. 8, 3. Die geringere Laufgeschwindigkeit war durch Verminderung des Wassers auf 10 Teile bedingt. Die Variation des Eisessiggehaltes nach n-Butanol/Aceton/Wasser/Eisessig 80/20/25/0, 80/20/25/2; 80/20/25/4; 80/20/25/6 und 80/20/25/8 hatte keinen Einfluß, solange sie nicht Null war, Abb. 5, 5 bis 9. Auf dieser Abbildung ist das Entstehen von Trithionat aus Tetrathionat und Thiosulfat besonders gut zu erkennen. Für die Zusammensetzung 70/30/25/5 zeigt die Abb. 8, 4 die scharfe Trennung der höheren Verunreinigungen von Hexathionat und das Fehlen einer Trennung von Tetrathionat und Pentathionat.

48. Das Eluens n-Butanol/Methanol/Wasser/Eisessig in den Verhältnissen 30/70/25/5 und 40/60/25/5 trennte Tetrathionat und Pentathionat, wenn auch nicht quantitativ, Abb. 8, 5; 6. Abb. 8, 7 zeigt die Trennung von Tetrathionat und Pentathionat für die Zusammensetzungen 80/20/25/5, 70/30/25/5, 60/40/25/5, 60/50/25/5 und 40/60/25/5.

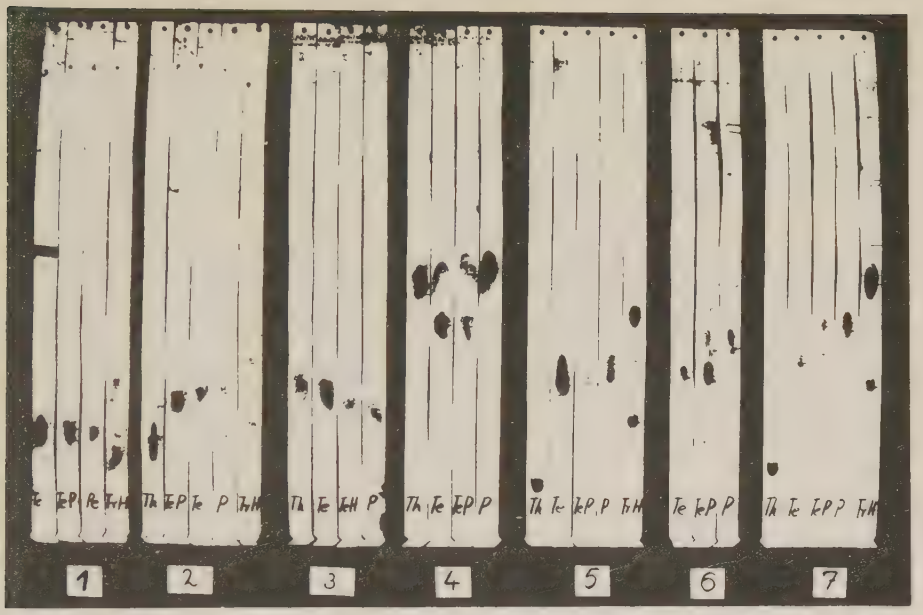


Abb. 10

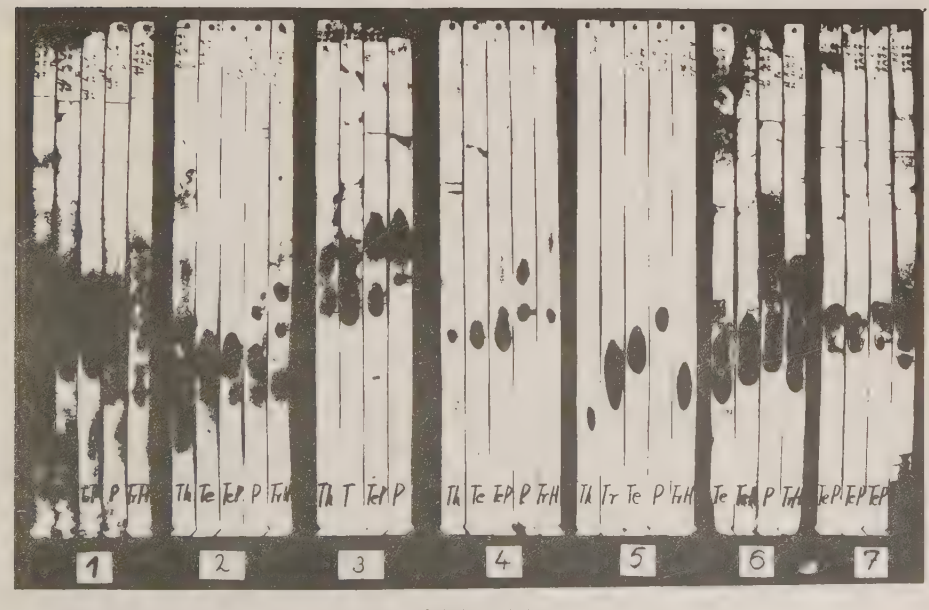


Abb. 11

49. Die Mischung n-Butanol/Dioxan/Wasser/Eisessig in den Verhältnissen 80/25/25/5, 40/30/40/5, 30/40/30/3, 20/50/30/3 und 10/60/30/3 begann mit abnehmendem Butanolgehalt Tetrathionat und Pentathionat aufzuspalten, was aber durch zunehmendes Verschwimmen der Flecken erkauft war, Abb. 9, 1-5.

50. Auch das Gemisch n-Butanol/Glyzerin/Wasser/Eisessig 35/35/20/10 trennte Tetra- und Pentathionat ohne sonst zu befriedigen, Abb. 9, 6.

51. Das Lösungsmittel Methanol/i-Butanol/Wasser/Eisessig 55/20/20/5 vermochte Tetra- und Pentathionat voneinander zu trennen, allerdings nicht von den anderen Polythionaten, Abb. 9, 7.

52. Die Kombination Methanol/t-Butanol/Wasser/Eisessig 55/20/20/5 trennte auch die Polythionate mittlerer Kettenlänge, aber nicht Tri- und Tetrathionat, Abb. 9, 8.

53. Das Eluens Amylalkohol/Aceton/Wasser/Eisessig 60/40/25/0.5 trennte die Polythionate mit Ausnahme des Tetra- und Pentathionates, Abb. 9, 9.

54. Das Gemisch Amylalkohol/Dioxan/Wasser/Eisessig 20/35/35/10 versagte bei der Trennung von Tetra- und Pentathionat, Abb. 9, 10.

55. Die Mischungen von Benzylalkohol/Tetrahydrofuran/Wasser/Eisessig 20/50/20/10 und Aceton/Wasser/Eisessig 40/30/30/10 vermochten Tetra- und Pentathionat nicht zu trennen, Abb. 10, 1; 3.

56. Das Eluens Benzaldehyd/Aceton/Wasser/Eisessig 40/30/20/10 trennte die Polythionate überhaupt nicht. Benzaldehyd/Methanol/Wasser/Eisessig 40/20/30/10 dagegen, trennte Tetra- von Pentathionat, allerdings nicht ohne eine überlappende Doppelzone des Tetrathionates und nicht ohne Störung durch Thiosulfat, Abb. 10, 3; 4.

57. Das Laufmittel Aceton/Chloroform/Wasser/Eisessig 65/10/20/5 trennte bei sonst vorzüglicher Verteilung der Flecken die mittleren Polythionate nicht, Abb. 10, 5.

58. Die Mischung Aceton/Dioxan/Wasser/Eisessig trennte Tetra- und Pentathionat, jedoch mit Überlappung durch eine Doppelzone des Tetrathionates, Abb. 10, 6.

59. Das Gemisch Aceton/Aether/Wasser/Eisessig 45/25/25/5 erzielte bei angedeuteter Aufspaltung der mittleren Polythionate scharfe, wohlverteilte Flecken, Abb. 10, 7.

60. Das Eluens Aethanol/Aceton/Wasser/Eisessig 35/35/20/10 bewirkte nur eine sehr unvollkommene Trennung von Tetra- und Pentathionat, bei allgemeiner Verschwommenheit der Flecken, Abb. 11, 1.

61. Das Lösungsmittel Butylazetat/Aceton/Wasser/Eisessig 20/50/25/5 vermochte die mittleren Polythionate nicht zu trennen außerdem störte Thiosulfat durch seine Ausbreitung über das ganze Chromatogramm, Abb. 11, 2.

62. Eine qualitative Trennung ließ sich mit der Mischung Methanol/Aethanol/Wasser/Eisessig 30/30/30/10 erreichen, Abb. 11, 3. Geringe Veränderung des Mischungsverhältnisses zu 30/35/30/5 ließ die Auftrennung nahezu quantitativ werden, Abb. 11, 4. Noch besser wirkte die Mischung bei der Zusammensetzung 50/25/20/5, Abb. 11, 5.

63. Die Kombination Methanol/Chloroform/Wasser/Eisessig 50/25/20/5 bewirkte nur eine sehr unzureichende Trennung der Polythionate, Abb. 11, 6.

64. Das Gemisch Aethanol/Dioxan/Wasser/Eisessig 30/30/30/10 trennte die Polythionate bis einschließlich des Tetrathionates gut. Der Unterschied in der Laufgeschwindigkeit von Penta- und von Hexathionat befriedigte nicht, Abb. 11, 7.

65. Die Mischung Aethanol/Tetrahydrofuran/Wasser/Eisessig 35/35/20/10 bewirkte im absteigenden Chromatogramm eine geringe Trennung von Tetra- und Pentathionat, Abb. 11, 8.

Ergebnis: Unter den erprobten essigsauren Eluentien ist keines, das vollkommene Chromatogramme liefert. Die Zusammensetzung eines Polythionatgemisches läßt sich aber erkennen, indem man zwei Proben entnimmt und die eine mit einem Eluens laufen läßt, das die höheren Polythionsäuren einwandfrei abbildet, z.B. n-Butanol/Aceton/Wasser/Eisessig 50/25/20/5, während man die zweite mit einem Eluens chromatographiert, das die niederen Polythionate ideal erkennen läßt, z.B. Aethanol/Wasser/Eisessig 70/25/5.

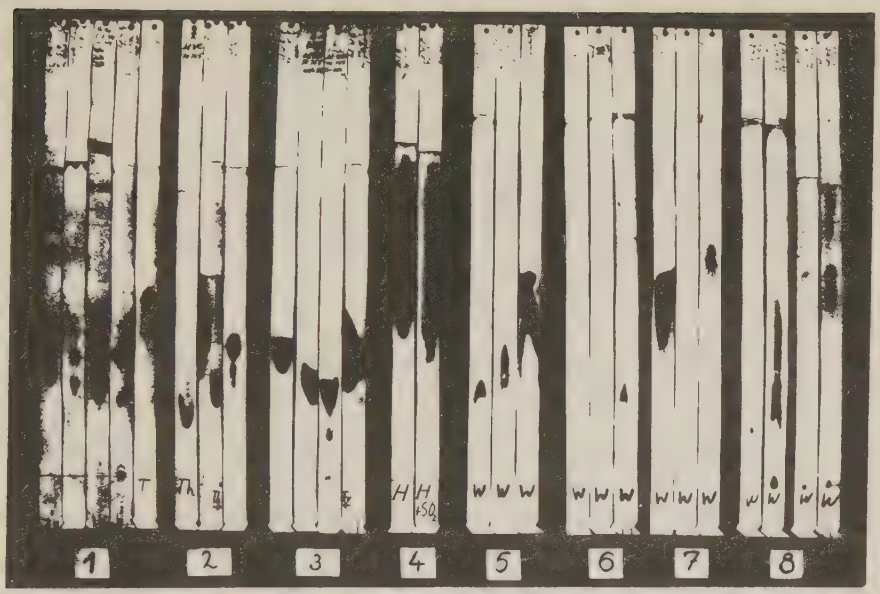

T
H
H +SO2
W W W
W W W
W W W
W W W
1
2
3
4
5
6
7
8

Abb. 14

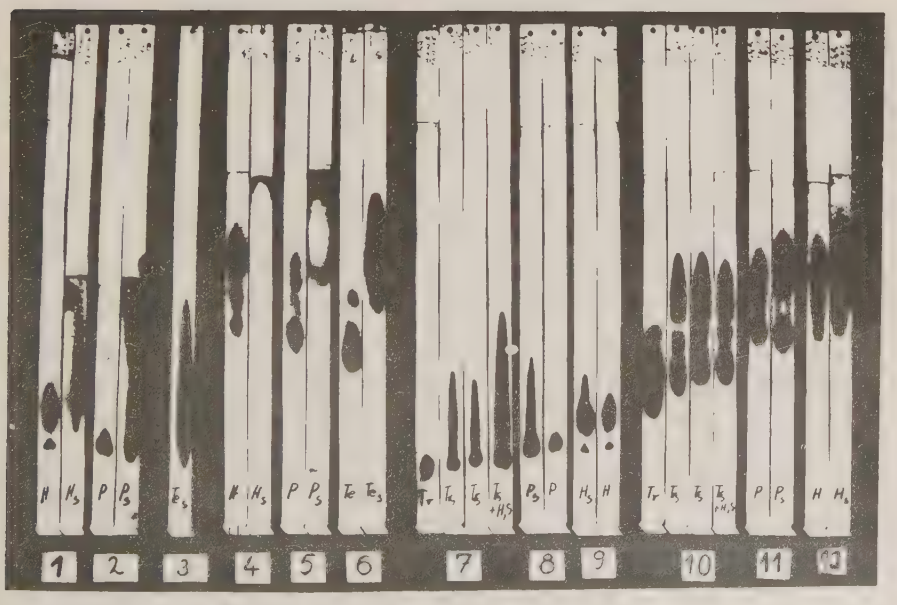

H Hs
P Ps
Te Tes
H Hs
P Ps
Te Tes
Tr Ti Ts Ti +HS
Ps P
Hs H
Tr Ti Ts Ti +H2S
P Ps
H Hs
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

Abb. 15

6. Praktische Erprobung essigsaurer Eluentien

Von den bisher getesteten Eluentien schien die Mischung Aethanol/Wasser/Eisessig 70/25/5 brauchbar zur Trennung niederer und die Mischung n-Butanol/Aceton/Wasser/Eisessig brauchbar zur Analyse höherer Polythionate. Sie wurden deshalb für die folgenden Versuche verwendet.

Versuch 66

Zweck: Prüfung, ob Cyanwasserstoffsäure die Disproportionierung der schwefligen Säure katalysiert.

Durchführung: 50 ml Wasser wurden durch einen Schwefeldioxidstrom, der eine Waschflasche mit konzentrierter Cyankalilösung passiert hatte, mit schwefliger Säure und Blausäure gesättigt und stehen gelassen. Innerhalb von Wochen fiel kein Schwefel aus, ließen sich auf Chromatogrammen keine Polythionsäuren nachweisen und die Lösung blieb praktisch sulfatfrei. Dagegen zeigte die Cyankalilösung aus der Waschflasche, die beim Durchleiten des Schwefeldioxids sehr heiß geworden war, eine Gelbfärbung, die auf die Bildung von Thiosulfat schließen ließ. Auf Chromatogrammen zeigte sich Thiosulfat, Trithionat und etwas Tetrathionat, Abb. 14, 1 (1,2,3). Der vierte Streifen ist das Chromatogramm eines Vergleichsversuches, bei dem eine aequimolekulare Lösung von Kaliumdisulfit und Natriumsulfit im Bombenrohr 24 Stunden auf 150° erhitzt wurde. Die Produkte sind dieselben. Abb. 14, 2 zeigt die Identifizierung des tiefsten Flecks auf dem Chromatogramm der Versuchslösung als Thiosulfat, Abb. 14, 3, die drei Streifen mit Versuchslösung und einen Streifen mit dieser und Trithionat nebeneinander darstellt, die Identifizierung des intensivsten Flecks als Trithionat. Alle Chromatogramme wurden mit dem Aethanol-Eluens erstellt.

Ergebnis: Blausäure katalysiert die Disproportionierung der schwefligen Säure bei tiefen Temperaturen nicht. Das Aethanol-Eluens bewährte sich bei der Untersuchung.

Versuch 67

Zweck: Untersuchung des sauren Sulfitabbaues von Hexathionat mit essigsauren Eluentien.

Durchführung: 5 ml Wasser wurden mit Schwefeldioxid aus einer Bombe gesättigt. Dann wurde dem Schwefeldioxidstrom Schwefelwasserstoff aus dem Kipp beigemengt. Während des Einleitens wurden Proben entnommen und mit Butanol-Eluens (Abb. 14, 6; 8 l) und Aethanol-Eluens (Abb. 14, 7; 8 r) chromatographiert. Ein anderer Ansatz von W.F., bei dem die Reaktion nach dem ersten Erscheinen einer Opaleszenz von Schwefel abgebrochen worden war, wurde im Exsikkator in einer flachen Schale über Schwefelsäure und Kaliumhydroxid konzentriert. Die Chromatographie mit Butanol-Eluens ergab eine mit der Konzentration kontuierlich wachsende Laufstrecke, Abb. 14, 5. Aus einem weiteren Ansatz von W.F. wurden Proben auf denselben Streifen neben Hexathionat, Hexathionsäure und Pentathionat mit Butanol-Eluens (Abb. 16 A, 1; 2) und Aethanol-Eluens (Abb. 16 A, 3) laufen gelassen. Die Laufstrecke der Proben stimmte mit der von keiner der Vergleichssubstanzen überein, sondern war größer als die des Hexathionates.

Ergebnis: Die Chromatographie mit essigsauren Eluentien taugt nicht zur Analyse der W.F.

Versuch 69

Zweck: Untersuchung des Einflußes der Acidität der Proben auf die Ergebnisse der Polythionatchromatographie mit essigsauren Eluentien.

Durchführung: Lösungen der Kaliumsalze von Hexa-, Penta- und Tetrathionsäure wurden mit Überchlorsäure im Überschuß versetzt und mit Butanol-Eluens (Abb. 15, 1 bis 3) und Aethanol-Eluens (Abb. 15, 4 bis 6) im Vergleich mit neutralen Lösungen chromatographiert. Die Säure rief starke Deformation der Flecken und eine Vergrößerung der Retentionsfaktoren hervor, insbesondere beim zweiten Lösungsmittel. Aus Lösungen gewogener Mengen von Kaliumtrithionat, Kaliumpentathionat, Kaliumhexathionat, Kaliumtetrathionat und Kaliumthiosulfat wurden die Säuren mit berechneten Voumina Überchlorsäure freigesetzt und mit Butanol-Eluens (Abb. 15, 7; 8; 9; 16 A, 6; 4) und Aethanol-Eluens (Abb. 15, 10; 11; 12; 16 A, 9; 8). Im Vergleich mit den Salzen chromatographiert. Die, zwar immer noch vorhandene, Erhöhung der Retentionsfakotren, wie sie extrem bei Säureüberschuß beobachtet worden war, trat hier gegenüber der Deformation der Flecken und der Doppelzonenbildung zurück. Aber auch die Doppelzonenbildung reicht hin, um eine Trennung freier Polythionsäuren unmöglich zu machen.

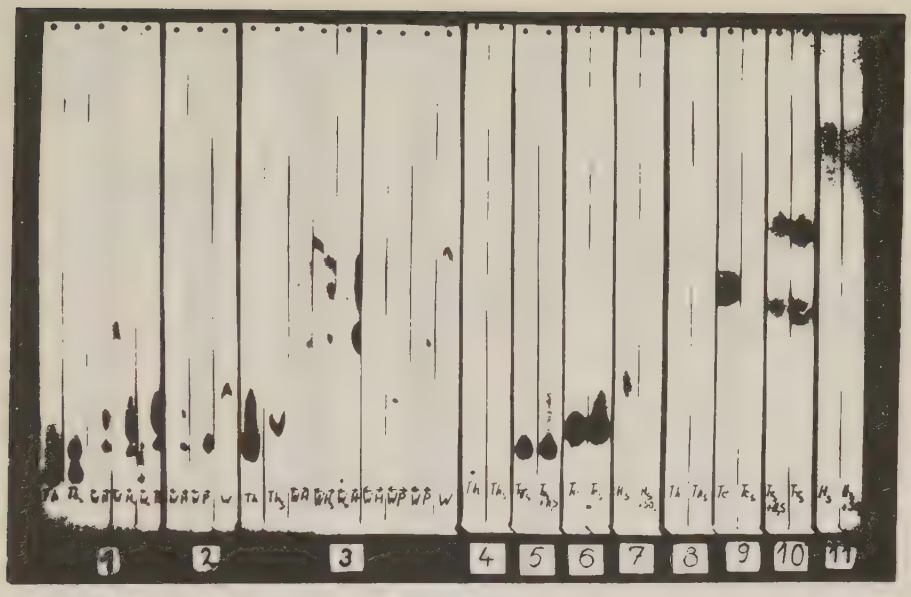


Abb. 16 A

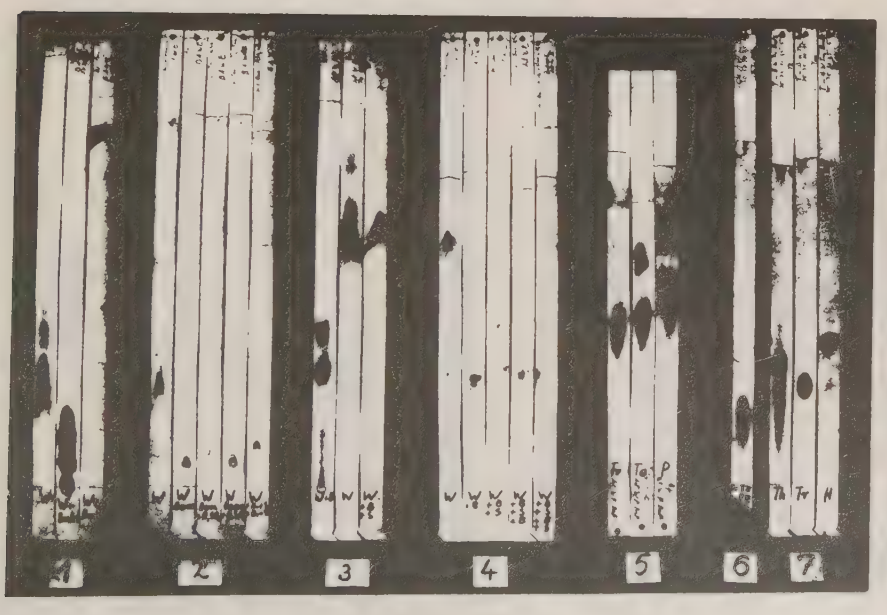


Abb. 16

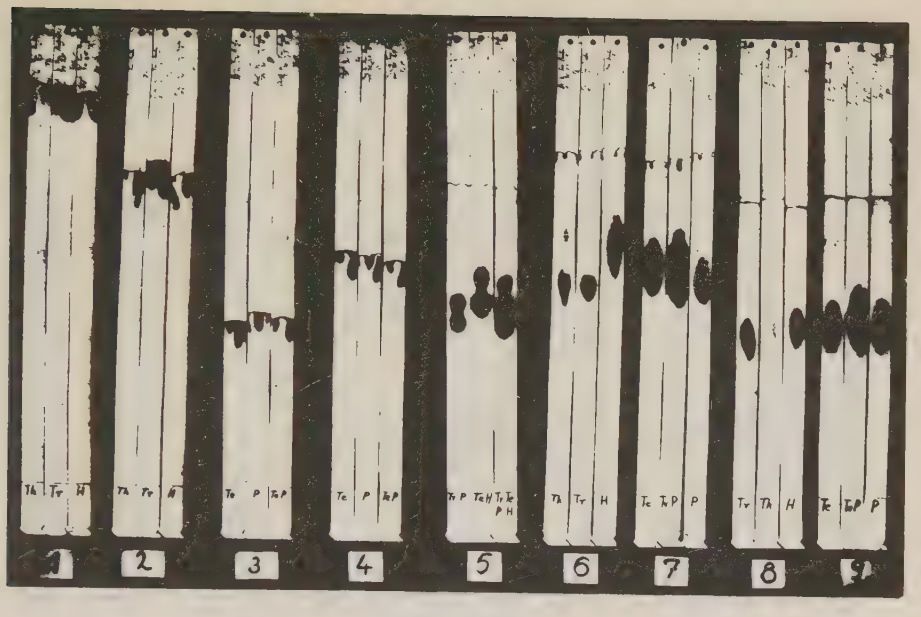


Abb. 17

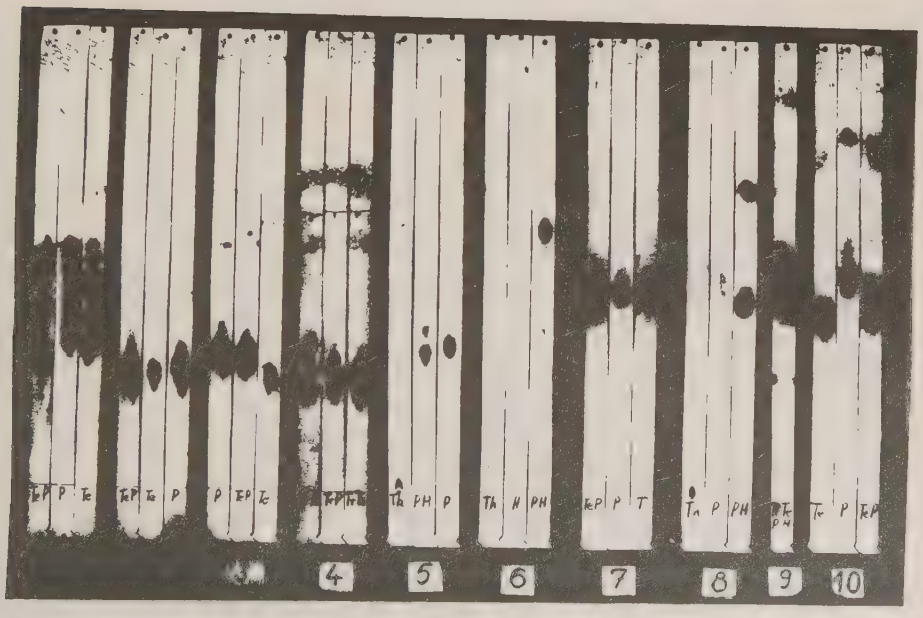


Abb. 19

Ergebnis: Zur Trennung freier Polythionsäuren eignet sich die Chromatographie mit essigsauren Eluentien nicht.

Versuch 70

Zweck: Nachweis der Nichtexistenz einer Thiolyse von freier Trithionsäure durch Schwefelwasserstoff.

Durchführung: Durch eine Hälfte einer geteilten Lösung von mit der berechneten Menge Überchlorsäure freigesetzter Trithionsäure wurde 30 Minuten lang Schwefelwasserstoff geleitet. Dann wurden beide Lösungen mit Butanol-Eluens (Abb. 15, 7) und Aethanol-Eluens (Abb. 15, 10) chromatographiert. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurden beide Lösungen nochmals mit beiden Eluentien laufen gelassen, Abb. 16 A, 6; 10. Die Identität aller Chromatogramme beweist, daß keine Thiolyse stattgefunden hat. Unabhängig von der Chromatographie ist der Beweis dadurch erbracht, daß die Lösung keinen Schwefel ausschied, wie es Thioschwefelsäure, das präsumptive Produkt einer Thiolyse der Trithionsäure, getan hätte.

Ergebnis: Das Kernstück des Mechanismus, den E.BLASIUS und W.BURMEISTER der W.R. zuschreiben, ist beweisbar falsch.

Versuch 71

Zweck: Untersuchung der Zusammensetzung der W.F. durch Chromatographie mit essigsauren Eluentien nach dem Neutralisieren.

Durchführung: Von einer W.F. wurden Proben vor und nach der Neutralisation mit Bariumacetat und nach dem Wiederansäuern mit überschüssiger Schwefelsäure durch Butanol-Eluens (Abb. 16, 1) und Aethanol-Eluens (Abb. 16, 3) chromatographiert. Dabei gelang es nicht, nach dem Ansäuern den gleichen Retentionsfaktor zu erzielen wie vor dem Neutralisieren, wodurch der Nachweis erbracht gewesen wäre, daß durch das Abstumpfen keine Änderung der Zusammensetzung eingetreten war. Auch in einer Wiederholung des Versuches, bei der ein Ansatz W.F. je zweimal mit Bariumacetatlösung und Schwefelsäure, die aufeinander eingestellt waren genau neutralisiert und wieder angesäuert wurde, gelang der Nachweis nicht, Abb. 16, 2; 4. Die Retentionsfaktoren der bariumhaltigen Lösung haben unter denen der Kaliumpolythionate keine Entsprechung.

Ergebnis: Auch nach dem Neutralisieren liefert die Chromatographie mit essigsauren Eluentien keinen Aufschluß über die Zusammensetzung von W.F.

7. Trichloressigsaure Eluentien

Versuche 72 bis 84

Zweck: Chromatographische Trennung von Polythionatgemischen durch Eluentien mit Trichloressigsäure.

Durchführung:

72. Das Lösungsmittel Chloroform/Methanol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 30/50/20/2.5/5 bildet alle Polythionate gemeinsam in einem Punkt ab, Abb. 16, 6.

73. Bei der Mischung Tetrahydrofuran/n-Butanol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 35/35/30/2.5/5 überdeckt der Thiosulfatfleck den Ort der übrigen Polythionate, Abb. 16, 7.

74. In den Kombinationen Glykol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 und Diglykol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 liefen alle Polythionate mit der Lösungsmittelfront. Zusatz von 50 Teilen t-Butanol befähigte die Diglykol-Mischung zur Trennung der Polythionate mit Ausnahme der mittleren, Abb. 17, 1 bis 5.

75. Das Gemisch Dioxan-Wasser-Trichloressigsäure-Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 ermöglichte keine ausreichende Trennung der Polythionsäuren, Abb. 17, 6; 7.

76. Mit dem Eluens Eisessig/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat erschienen alle Polythionate am gleichen Ort, Abb. 17, 8; 9.

77. Das Lösungsmittel Aethanol/Wasser 70/30 trennt die Polythionate weder mit einem Gehalt von 2.5 Teilen Trichloressigsäure, Abb. 19, 1; 6, noch mit einem solchen von 5 Teilen Bariumtrichloracetat, Abb. 19, 2. Beide Beimengungen zusammen gaben ihm eine Trennwirkung, allerdings nicht gegenüber Tetra- und Pentathionat, Abb. 19, 3 bis 5.

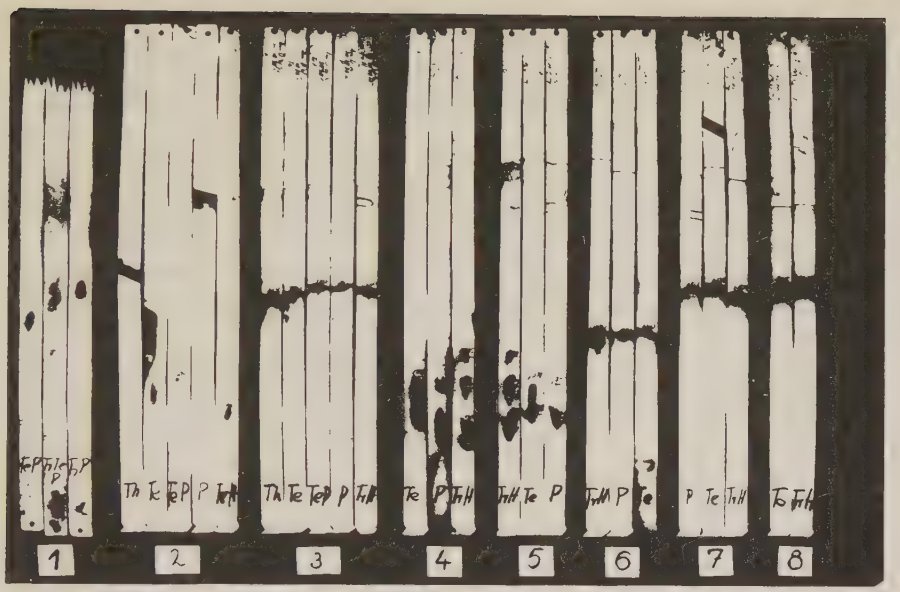


Abb. 12

Abb. 13

78. Die Kombination Aceton/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 trennte die mittleren Polythionate nicht, Abb. 19, 7.

79. Die Mischung Methanol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 erlaubte eine Trennung der Polythionate, Abb. 19, 8 bis 10. Bei einem Puffergehalt von 1/1 statt 2.5/5 und absteigender Technik war die Trennwirkung geringer, Abb. 20, 1. Weglassen des Bariumsalzes erhöhte sie wieder, jedoch trat eine störende Doppelzone des Tetrathionates auf, Abb. 20, 2.

80. Die Kombination n-Butanol/Aceton/Wasser/Bariumtrichloracetat 45/30/2.5/x bildete die mittleren Polythionate in einem Fleck ab. W.F. lieferte damit einen völlig erratischen Fleck, Abb. 20, 3.

81. Das Gemisch t-Butanol/Wasser/Trichloressigsäure/Trichloracetat 70/30/2.5/5 konzentrierte überraschenderweise die geradzahligen und ungeradzahligen Polythionate auf je einen Fleck, Abb. 20, 4 bis 8 (6; 7 und 8 sind identisch).

82. Das Lösungsmittel Tetrahydrofuran/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 zeigte denselben Effekt noch ausgeprägter, Abb. 18, 1 bis 3.

83. Auch die Mischung i-Butanol/Wasser/Trichloressigsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/2.5/5 vereinigte die geradzahligen und die ungeradzahligen Polythionate auf je einen Fleck Abb. 18, 4 bis 6. Ein Chromatogramm von W.F. deutete darauf hin, daß das Hauptprodukt der W.R. zu den geradzahligen Polythionsäuren gehört. Abb. 18, 7.

84. Die Eluentien Aethanol/Wasser/Trichloressigsäure/Trichloracetat 70/30/1/0 (Abb. 18, 8), 70/30/2.5/0 (Abb. 18, 9), 70/30/1/1 (Abb. 18, 10) und 70/30/2.5/5 (Abb. 18, 11) lieferten von W.F. keine zuverlässigen Chromatogramme.

Ergebnis: Die untersuchten Eluentien mit Trichloressigsäure und Bariumtrichloracetat eignen sich schlecht zur chromatographischen Trennung der Polytionsäuren.

8. Mineralsaure Eluentien

Versuche 85 bis 88

Zweck: Chromatographische Trennung von Polythionatgemischen durch mineralsaure Eluentien.

Durchführung:

85. Mit der Mischung Amylalkohol/Dioxan/Wasser/2n Salzsäure 30/35/25/10 wurden Chromatogramme von einzelnen und gemischten Polythionaten angefertigt. Dabei erschienen die Salze ungetrennt in charakteristisch linsenförmig gequetschten Flecken an der Grenze des sauren und neutralen Teils der Streifen, Abb. 12, 3.

86. Chromatogramme mit der Mischung Amylalkohol/Dioxan/Wasser 30/40/20 mit einem Gehalt an 2n Schwefelsäure von 0; 0.1; 0.5; 2 und 5 Teilen zeigt Abb. 12, 4 bis 8.

87. Auch bei bromwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln zeigte sich ein ähnliches Bild. Abb. 13, 1 bringt Chromatogramme aller Polythionate mit der Mischung t-Butanol/Wasser/Bromwasserstoffsäure/Bariumbromid 70/30/1/5, beziehungsweise mit der gleichen Lösung nach Zusatz von 15 Teilen Methanol, das die durch das Bariumbromid bewirkte Entmischung rückgängig machte. Auch das Eluens Tetrahydrofuran/Wasser 70/30 lieferte keine Trennung, wenn es mit Bromwasserstoffsäure/Bariumbromid in den Anteilen 2/5 (Abb. 13, 2), 0.5/5 (Abb. 13, 3) oder mit Bromwasserstoffsäure/Kaliumbromid in den Anteilen 2/5 (Abb. 13, 5), beziehungsweise 0.5/5 (Abb. 13, 6) versetzt war.

88. Das Lösungsmittel n-Butanol/Aceton/Wasser/Phosphorsäure 50/20/30/2 ermöglichte die scharfe Abtrennung von Thiosulfat und Trithionat aus Mischungen mit anderen Polythionaten, Abb. 13, 7. Durch Zusatz von 0.5 g Dinatriumhydrogenphosphat verliert das Gemisch diese Eigenschaft, Abb. 13, 8.

Ergebnis: Mineralsaure Eluentien kumulieren im allgemeinen die Polythionate zu einem linsenförmigen Fleck, nur n-Butanol/Aceton/Wasser 50/20/30 mit 2 Teilen konzentrierter Phosphorsäure trennt Thiosulfat und Trithionat von den übrigen.

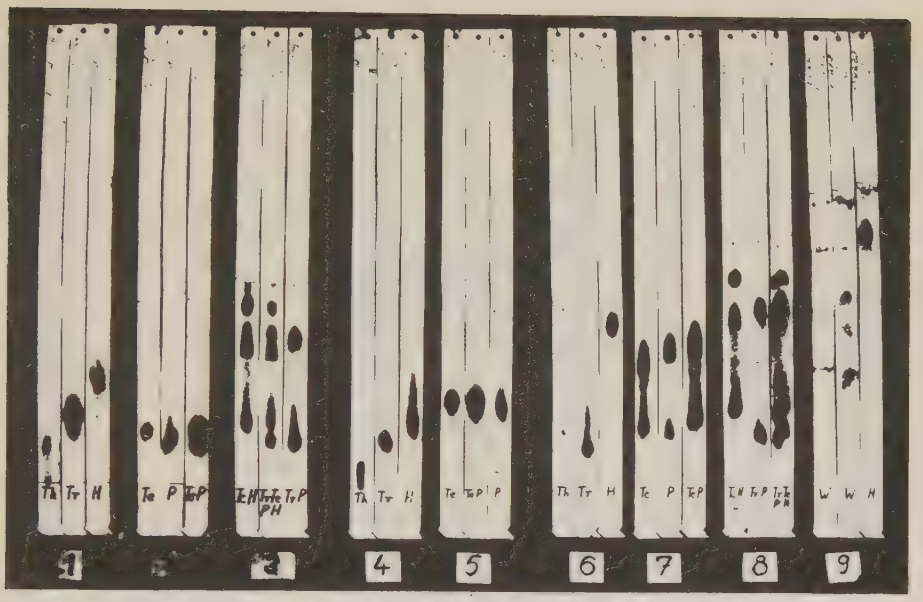


Abb. 21

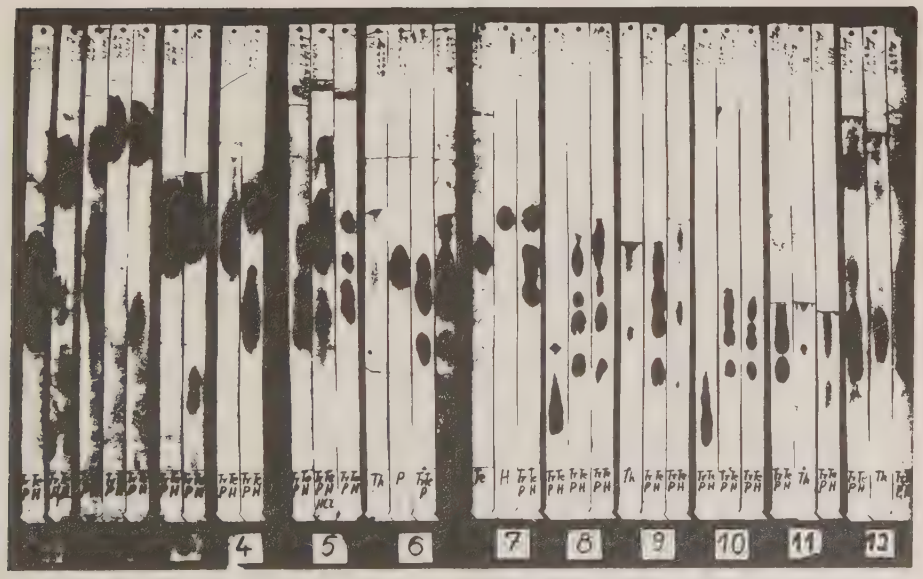


Abb. 22

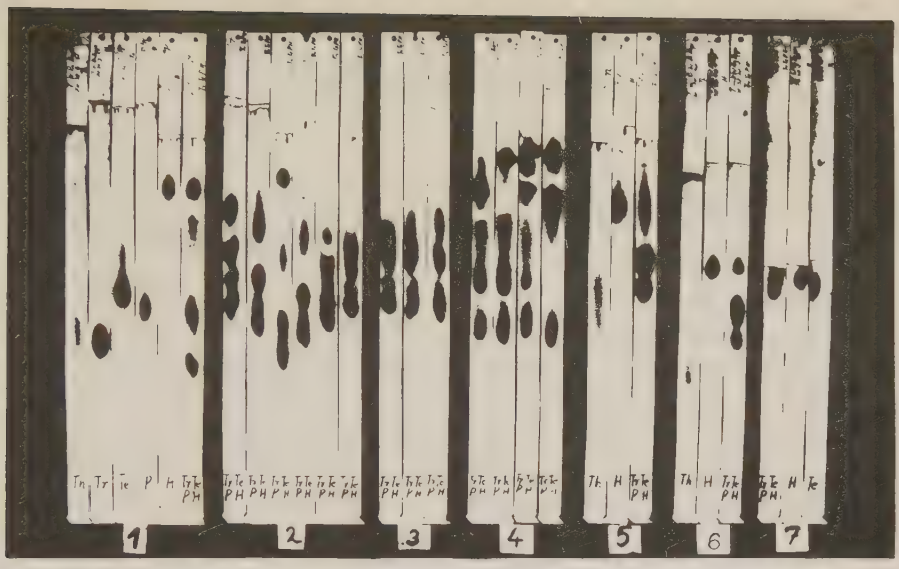


Abb. 23

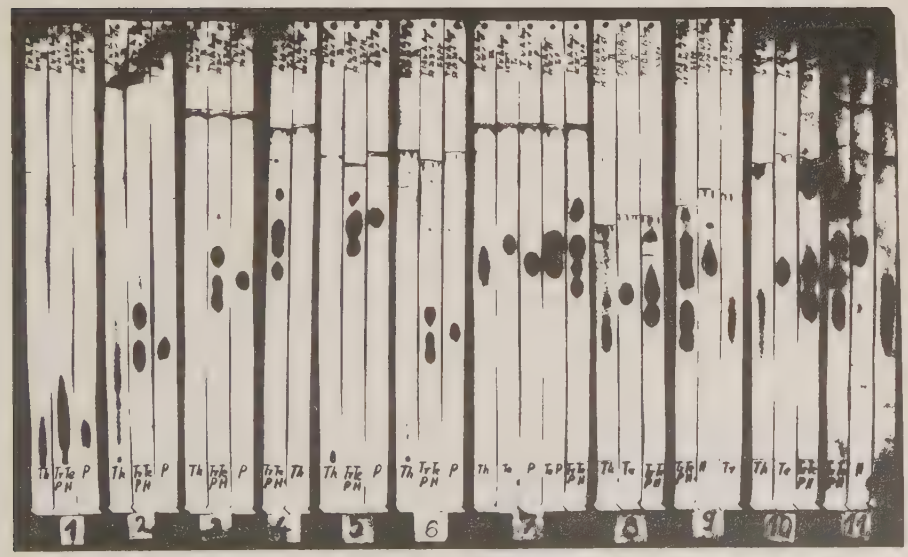
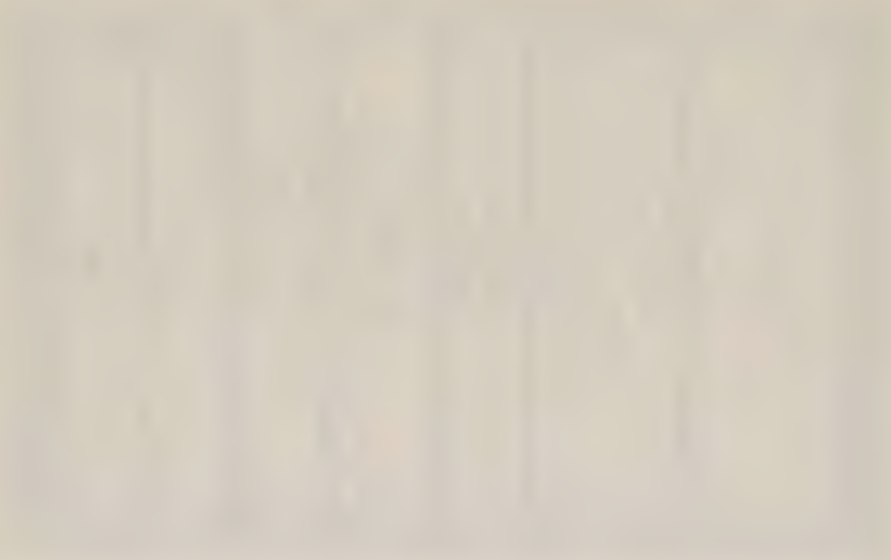


Abb. 24



9. Überchlorsaure Eluentien

Versuche 89 bis 110

Zweck: Chromatographische Analyse von Polythionatgemischen durch Eluentien mit Überchlorsäure und Bariumperchlorat.

Durchführung:

89. Das Lösungsmittelgemisch t-Butanol/Wasser/Bariumperchlorat 70/30/5, das die mittleren Polythionate nicht trennt (Abb. 21, 4; 5), zeigte nach Zusatz von 9 Tropfen Perchlorsäure auf 100 ml eine geringe (Abb. 21, 1), nach Zusatz von 1 ml der Säure eine starke Aufspaltung im Bereich der mittleren Polythionate, die allerdings durch Doppelzonenbildung illusorisch gemacht wurde, Abb. 21, 2; 3; 6 bis 8. Das Chromatogramm einer W.F. zeigte, daß diese als Hauptprodukt entweder Tetra- oder Pentathionsäure enthält, Abb. 21, 9. Da die Polythionsäure nach Versuch 87 geradzahlig sein muß, ist sie damit identifiziert. Von den Abwandlungen des Lösungsmittels mit 3 ml Überchlorsäure und 15 g beziehungsweise 0 g Bariumperchlorat lieferte das bariumfreie Gemisch die vollkommenste Trennung, Abb. 22, 10. Von den Zusammenstellungen 70/30/4/10 und 80/20/4/10 war die erste besser, Abb. 22, 11.

90. Die Kombinationen Eisessig/Wasser/Bariumperchlorat und Ameisensäure/Wasser/Bariumperchlorat je 70/30/5 brachten keinen Erfolg. Abb. 22, 1.

91. Das Gemisch Methanol/Wasser 70/30 mit den Gehalten 0/5; 3/0 und 4/10 an Überchlorsäure und Bariumperchlorat taugte in keiner Zusammenstellung zur Trennung, Abb. 22, 2.

92. Die Mischungen Aethanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/3/0 und 70/30/4/10 und Dioxan/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/0/5 und 70/30/4/10 trennten die Polythionate auch nur unvollkommen, Abb. 22, 3; 4.

93. Vollkommene Trennung der Polythionate erbrachte das Eluens Tetrahydrofuran/Wasser/Dibutylaether/Methanol/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 60/30/5/5/15, Abb. 22, 5, doch schon 2n Salzsäure, in der die Probe gelöst wurde, genügte, das Bild völlig zu verzerren (Mitte).

94. Die Mischung n-Butanol/Methanol/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/10/20/4/10 trennte die Polythionate befriedigend, allerdings nicht von Thiosulfat, das etwa in der Höhe des Pentathionates einen Fleck verursachte, Abb. 22, 6.

95. Die Zusammenstellung Tetrahydrofuran/n-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 55/10/35/15 bewirkte einwandfreie Trennung der Polythionsäuren, Abb. 22, 7.

96. Von den Lösungsmitteln i-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumtrichloracetat 70/30/0/5, 70/30/3/0, 70/30/30/15 (Abb. 22, 8), 70/30/4/10 und 80/20/4/10 (Abb. 22, 9) trennen nur das erste und das letzte die Polythionate nicht. Thiosulfat erscheint am Ort der höheren Polythionate.

97. Die Kombinationen Tetrahydrofuran/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/4/10 (Abb. 22, 12) und 70/30/3/5, (Abb. 23, 1) trennen die Polythionate schlecht. Von den Zusammensetzungen 70/30/0.6/3; 70/30/1.5/7.5; 70/30/3/15; 70/30/2/10; 70/30/0/0.5; 70/30/0/1; 70/30/0/2; 70/30/0/4; 70/30/0/6 lieferte nur die erste ein ideales Chromatogramm, Abb. 23, 2; 3. Auch die bariumfreien Zusammenstellungen 70/30/0.5; 70/30/1; 70/30/2 und 70/30/3 trennen schlechter als die obige, Abb. 23, 4.

98. Die Gemische Tetrahydrofuran/Aceton/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat und Tetrahydrofuran/n-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat, je im Verhältnis 30/30/40/1/5 ergaben keine ausreichende Trennung der mittleren Polythionate, Abb. 23, 5; 6.

99. Im Lösungsmittel Tetrahydrofurfurol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/1/5 wanderten die Substanzen ungetrennt mit der Front, Abb. 23, 7.

100. Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Trenneigenschaften der Kombination Tetrahydrofuran/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat wurde durch die Erprobung der Reihe 90/10/1/5; 80/10/1/5; 70/30/1/5; 60/40/1/5 und 50/50/1/5 ermittelt, Abb. 24, 1 bis 5. Es zeigte sich, daß Pentathionat das bei geringem Wassergehalt mit Trithionat gemeinsam abgebildet wird (2), mit zunehmendem Wassergehalt weiterläuft, bis es mit dem Tetrathionat zusammenfällt (5). Die ideale Fleckverteilung wurde bei einem Verhältnis

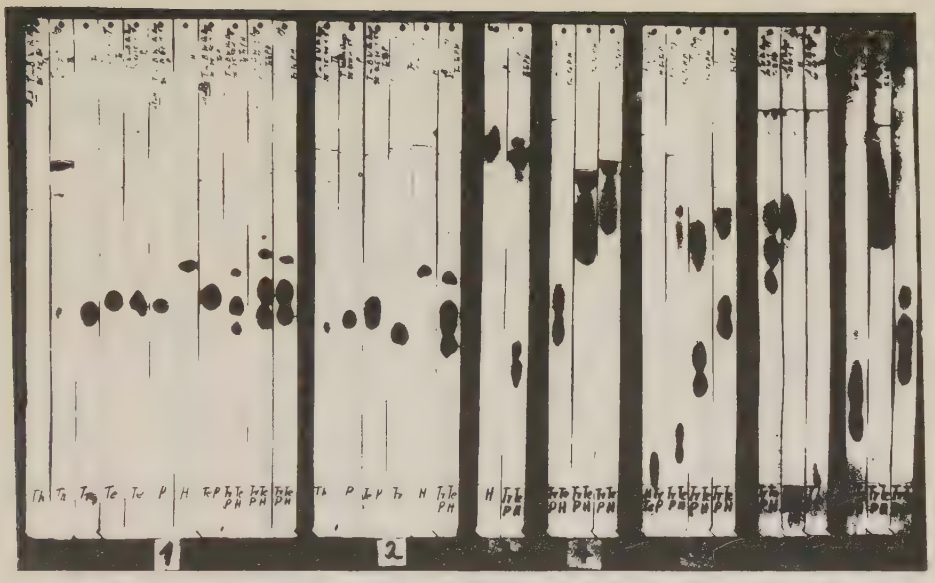


Abb. 25

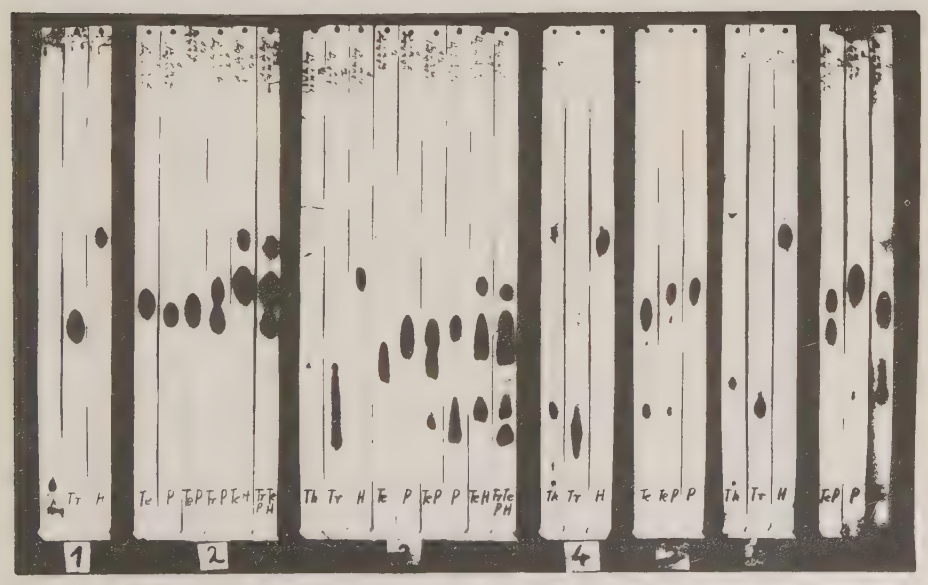


Abb. 26

Tetrahydrofuran/Wasser 65/35 erreicht Abb. 24, 7. Thiosulfat erschien allerdings am Ort des Pentathionates.

101. Die Abwandlungen des Tetrahydrofuran-Eluens Tetrahydrofuran/t-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 50/20/30/1/5 (Abb. 24, 6), 25/25/50/1/5 (Abb. 24, 8), 40/20/40/1/5 (Abb. 24, 9), Tetrahydrofuran/Aethanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 30/30/40/1/5 (Abb. 24, 10), Tetrahydrofuran/Amylalkohol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 55/15/30/1/5 (Abb. 24, 11) und Tetrahydrofuran/n-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 25/25/50/1/5 (Abb. 25, 1) und 35/25/40/1/5 (Abb. 25, 2) brachten diesen gegenüber keine Verbesserung und ermöglichten insbesondere auch keine Isolierung des Thiosulfates.

102. Das Lösungsmittel Methanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat in den Zusammensetzungen 60/40/1/5; 80/20/1/5 (Abb. 25, 3) und 70/30/1/5 (Abb. 27, 1; 2) lieferte keine brauchbare Trennung.

103. Die Kombinationen Dioxan/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 80/20/1/5; 60/40/1/5; 50/50/1/5 (Abb. 25, 4) und 70/30/1/5 (Abb. 27, 5; 6) bewirkten keine Trennung der Polythionate.

104. Die Mischung Aethanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat in den Relationen 90/10/1/5; 80/20/1/5; 60/40/1/5 (Abb. 25, 5) und 70/30/1/5 (Abb. 27, 3; 4) eignete sich infolge des Auftretens von Doppelzonen nicht zur Polythionatchromatographie.

105. Das Gemisch Aceton/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat in den Verhältnissen 60/40/1/5 (Abb. 25, 6), 80/20/1/5; 60/40/1/5; 50/50/1/5 (Abb. 25, 7) und 70/30/1/5 (Abb. 26, 1; 2) trennte in keinem Fall die Polythionate vollkommen. Es hatte die wünschenswerte Eigenschaft Thiosulfat fast quantitativ auf der Startlinie zu fixieren.

106. Die Zusammenstellung i-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/1/5 lieferte infolge von Doppelzonenbildung keine übersichtlichen Chromatogramme, Abb. 26, 3.

107. Die Lösungsmittel i-Propanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/1/5 (Abb. 26, 4; 5) und n-Propanol/Wasser/Perchlorsäure/

Bariumperchlorat 70/30/1/5 (Abb. 26, 6; 7) ermöglichten auch keine vollständige Polythionattrennung.

108. Die Kombination Aether/Aceton/Methanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 50/20/15/30/1/5 trennte Polythionate nicht, Abb. 27, 7; 8.

109. Die Mischung Aceton/t-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 65/15/20/1/5 schied nur Trithionat von den übrigen Polythionaten ab, Abb. 27, 9.

110. Auch unter den Zusammenstellungen t-Butanol/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 90/10/1/5, 80/20/1/5, 60/40/1/5 und 50/50/1/5 war keine zur Polythionatchromatographie geeignet, Abb. 27, 10.

Ergebnis: Unter den untersuchten Eluentien mit Perchlorsäure und Bariumperchlorat befinden sich zwei, die sich zur Analyse von Polythionat- und Polythionsäuregemischen in Abwesenheit größerer Mengen von Thiosulfat ganz hervorragend eignen. Es sind dies: Tetrahydrofuran/Wasser/Überchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/1/5 und n-Butanol/Aceton/Wasser/Perchlorsäure 50/20/30/4/10.

V. Untersuchung der WACKENRODERschen Flüssigkeit

1. Durch Chromatographie

Versuch 111

Zweck: Analyse von W.F. durch Chromatographie mit THF-Eluens.

Durchführung: Nachdem nochmals Vergleichschromatogramme von einzelnen Polythionaten und Polythionatgemischen hergestellt worden waren, Abb. 28, 1 bis 3, wurde während des Einleitens von Schwefelwasserstoff in 10 ml konzentrierte schweflige Säure mit einer Geschwindigkeit von 2 Blasen in der Sekunde nach 5, 10 und 15 Minuten Proben entnommen und chromatographiert. Nach dem Besprühen mit Silbernitrat zeigten sich auf den Streifen Flecken, von denen der intensivste einen Retentionsfaktor hatte, der dem des Tetrathionates am nächsten kam, Abb. 28, 4. Daß die Tetrathionsäure etwas zu weit gelaufen war, lag an der Acidität der Probe, wie sich zeigen ließ,

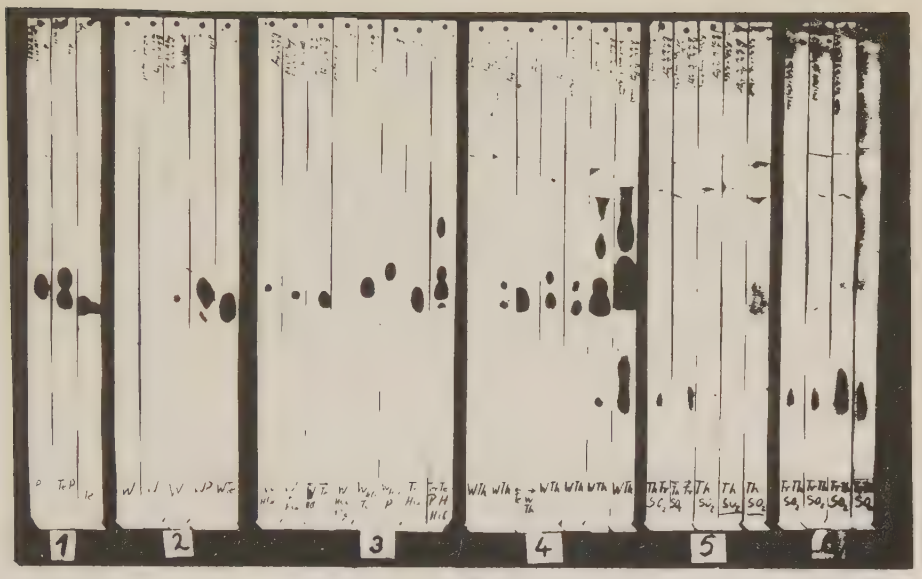


Abb. 29

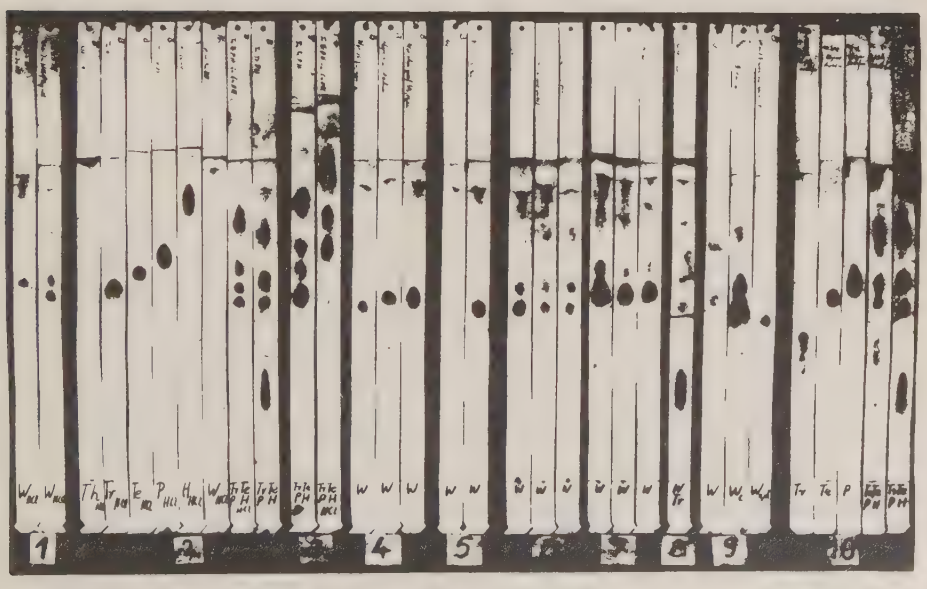


Abb. 30

indem man die Polythionate einmal in Wasser, zum anderen in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst, chromatographierte. Abb. 30, 3. Verringerung der Aufgabemenge schaltete den Effekt aus. Neben einem Chromatogramm der Polythionate wurde eines hergestellt, bei dem W.F. (l) und Polythionate (r) auf einem Streifen liefen, ferner eines von W.F. allein, Abb. 28, 5. Die Streifen ließen zweifelsfrei erkennen, daß Tetrathionsäure neben Pentathionsäure das Hauptprodukt der W.F. ist (die Reihenfolge in der THF-Eluens die Polythionate abbildet ist: Trithionat, Pentathionat, Tetrathionat, Hexathionat.).

Ergebnis: Primär- und Hauptprodukt der W.R. ist Tetrathionsäure.

Versuch 112

Zweck: Analyse der W.F. durch Chromatographie mit Butanol-Eluens.

Durchführung: Es wurden noch einmal Chromatogramme von Polythionaten mit den Mischungen n-Butanol/Aceton/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 60/20/30/4/10 (Abb. 28, 6), 50/20/3/0 (Abb. 28, 7) und 50/20/30/4 (Abb. 28, 8; 9) erstellt und verglichen. Die Wahl fiel wegen der besseren Verteilung der Flecken auf die letzte Zusammensetzung. Nun wurde in 10 ml schwefeldioxidgesättigtes Wasser bei Zimmertemperatur 5 Minuten lang ein Gemisch aus Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff im Verhältnis 3:1 mit einer Geschwindigkeit eingeleitet, die zwei Blasen pro Sekunde Schwefelwasserstoff entsprach. Dann wurde eine Probe auf einem Streifen neben den Polythionaten chromathographiert, Abb. 28, 10, eine andere neben Tetrathionat, während zum Vergleich Pentathionat allein und in Mischung mit Tetrathionat liefen, Abb. 29, 1. Eine andere Probe wurde allein auf einen Streifen gesetzt, weitere Proben mit Pentathionat, beziehungsweise mit Tetrathionat versetzt und chromatographiert, Abb. 29, 2 (Der zweite und dritte Streifen der Gruppe wurde nach drei Tagen verfertigt, nachdem am ersten Tag das Produkt geteilt und die eine Hälfte vom Schwefeldioxid befreit worden war; in der schwefeldioxidhaltigen Lösung war Trithionat entstanden). Es ist, insbesondere durch die Beimischungschromatogramme über jeden Zweifel erhaben, daß Tetrathionsäure Primärprodukt der W.R. ist. Insbesondere bei Ansätzen von W.F. die unter Eiskühlung hergestellt wurden, war Tetrathionsäure fast das einzige Produkt, Abb. 30, 4; 5. Auch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Verbrauch des Schwefeldioxides (60 Minuten) änderte daran nichts, Abb. 30, 6. Konzentrieren von W.F. auf $^1/_5$ ihres Volumens macht im Chromatogramm die

Nebenprodukte Pentathionat und in sehr viel geringerem Maße Hexathionat sichtbar. Nach dem Rückverdünnen ergab sich chromatographisch das gleiche Bild wie vor dem Konzentrieren, Abb. 30, 9.

Ergebnis: Das Primär- und Hauptprodukt der W.R. ist unter allen Darstellungsbedingungen Tetrathionsäure, das hauptsächliche Nebenprodukt ist Pentathionsäure.

Versuch 113

Zweck: Nachprüfung der Behauptungen von E.BLASIUS und W.BURMEISTER [106-109]

Durchführung: Unter Wahrung der Schwefeldioxidsättigung wurden 10 ml W.F. dargestellt. Eine Probe wurde chromatographiert. Es wurde kein Trithionat gefunden. Mit Lanthantrichlorid wurde der Schwefel gefällt und abfiltriert. Das Filtrat war farblos, während eine Probe davon, mit Thiosulfat versetzt, intensive Gelbfärbung zeigte. Die schwefeldioxidgesättigte W.F. war also auch frei von Thiosulfat. Auch von der farblosen Lösung wurde eine Probe chromatographiert, dann wurde sie durch zweistündiges Durchleiten von Stickstoff vollständig vom Schwefeldioxid befreit und abermals chromatographiert. Eine Änderung der Zusammensetzung ließ sich nicht feststellen. Hiernach wurde der Rest der Lösung wieder mit Schwefeldioxid gesättigt und daraus das vierte identische Chromatogramm erhalten, Abb. 28, 11. Trithionat und Thiosulfat wurden zusammen in verdünnter schwefliger Säure gelöst, zu einem Präparat, das nach den Vorstellungen der Autoren einer W.F. nahe dem Endstadium entsprechen sollte, dann wurde sofort, nach 5, 15 und 25 Minuten je eine Probe chromatographiert. Es zeigte sich keine Abnahme des Trithionates, Abb. 29, 6. Die verschwommenen Verfärbungen im oberen Teil der Streifen entstanden auch bei der Chromatographie von Thiosulfatlösungen in verdünnter oder konzentrierter schwefliger Säure (überraschenderweise war in solchen Lösungen auch nach 24 Stunden noch kein Trithionat nachzuweisen), Abb. 29, 5. Der Versuch 70 zur Thiolyse von Trithionsäure wurde dahin abgewandelt, daß man die W.R. in einer Lösung von Trithionat in schwefliger Säure ablaufen ließ. Das Trithionat wurde nicht verbraucht, Abb. 30, 8. Dieser Versuch schloß auch den etwaigen Einwand aus, die Ergebnisse über den Einfluß der Schwefeldioxidkonzentration auf die Zusammensetzung der W.F. seien durch einen Fehler der Methode zustande gekommen, denn er zeigte, daß in einer W.F. vorhandenes Trithionat auf dem Chromatogramm erscheint.

Ergebnis: Die Behauptungen der Autoren über die W.R. und die Produkte, zu denen sie führe, sind in allen Punkten nachweislich falsch.

Versuch 114

Zweck: Untersuchung der Auswirkung eines Zusatzes von Mineralsäure zum Reaktionsgemisch auf den Verlauf der W.R.

Durchführung: Unter Eiskühlung wurde eine W.R. in 10 ml schwefliger Säure, die 2n an Salzsäure war, durchgeführt und zwei Proben für sich, eine auf dem gleichen Streifen neben den Polythionaten, eine nach Stehen über Nacht, eine unter Tetrathionat- und eine unter Pentathionatzusatz chromatographiert. Zum Vergleich wurden Tetrathionat einerseits und ein Gemisch aller Polythionate andererseits in 2n Salzsäure gelöst und laufen gelassen, Abb. 29, 3. Die Reaktion führte in stark saurer Lösung noch eindeutiger zu Tetrathionsäure als sonst. Erst beim Stehen über Nacht bildeten sich Penta- und Hexathionsäure. Eine Wiederholung bei der wiederum eine Probe nach dem Abbruch des Einleitens und eine nach 24 Stunden chromatographiert wurden, bestätigte das Resultat, Abb. 30, 1. Auch in 6n Salzsäure entstand bei der W.R. Tetrathionsäure aber nicht Penta- und Hexathionsäure. Zum Vergleich wurden Chromatogramme der einzelnen Polythionate die vor dem Streifen mit dem Produkt der W.R. stehen und solche einer Lösung eines Polythionatgemisches einmal in 6n Salzsäure, zum andern in Wasser, die auf ihn folgen, aufgenommen, Abb. 30, 2. Eine allgemeine Hemmung der Reaktion war zu bemerken.

Ergebnis: Außer einer Verlangsamung bewirkt Säurezusatz keine merkliche Veränderung der Richtung der W.R.

Versuch 115

Zweck: Untersuchung des Einflusses von Thiosulfatzusatz auf den Verlauf der W.R.

Durchführung: Aus 10 ml schwefliger Säure, in der eine Spatelspitze Kaliumthiosulfat gelöst war, wurde W.F. dargestellt. Drei in zeitlichem Abstand entnommene Proben wurden chromatographiert, die erste auch neben Tetrathionat auf dem gleichen Streifen. Auch am nächsten Tag wurde nochmal eine Probe laufen gelassen. Eine Wiederholung mit höherer Thiosulfatkonzentration wurde vorgenommen, von der zwei Proben chromatographiert wurden, Abb. 29, 4.

Ergebnis: In Gegenwart von Thiosulfat ist anfänglich Pentathionsäure Hauptprodukt der W.R.

Versuch 116

Zweck: Untersuchung des Einflusses von Blausäure auf den Verlauf der W.R.

Durchführung: In 10 ml einer Mischung von Blausäure, die durch Neutralisieren konzentrierter Cyankalilösung mit Überchlorsäure und Filtrieren gewonnen war, und konzentrierter schwefliger Säure 1:1 wurde eine halbe Stunde lang mit zwei Blasen pro Sekunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Spur Schwefel, die ausgefallen war, wurde mit Lanthanchlorid gefällt und abfiltriert, dann wurde je eine Probe mit THF- und mit Butanol-Eluens chromatographiert. Dies wurde anderntags wiederholt. Eine weitere Probe wurde mit Eisen(III)-chlorid versetzt und gab keine Rotfärbung. Zur Kontrolle zugesetztes Kaliumrhodanid färbte die Flüssigkeit blutrot. Die Chromatogramme zeigten, daß das Produkt, wenn auch in sehr geringer Menge entstanden, Tetrathionsäure war, Abb. 31, 4; 5.

Ergebnis: Ohne selbst zu reagieren, unterdrückt Blausäure die W.R. fast ganz.

Versuch 117

Zweck: Prüfung der Beständigkeit verdünnter Polythionsäuren.

Durchführung: Nach dreimonatigem Stehen wurden noch einmal Chromatogramme angefertigt von einer W.F., die von Schwefel und Schwefeldioxid befreit worden war und seitdem auch keinen Schwefel abgeschieden hatte, vom Produkt einer W.R. in 6n Salzsäure, von einer W.F., bei der das Einleiten des Schwefelwasserstoffs bis zum vollständigen Verbrauch des Schwefeldioxids getrieben worden war, und die noch kolloiden Schwefel enthielt, und zum Vergleich von einer frischen Polythionatlösung, Abb. 31, 2. Weiter wurden Chromatogramme angefertigt von einer 7 Monate alten W.F., von dem 15 Monate alten Produkt der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Bisulfit, von einer 2 Jahre alten Lösung von Thiosulfat und Trithionat, von dem 2.5 Jahre alten Produkt des sauren Sulfitabbaues von Schwefel, und von einer noch 2 Monate älteren W.F., Abb. 31, 3. Keine der Lösungen war frei von Polythionsäuren.

Ergebnis: Die Polythionsäuren mittlerer Kettenlänge sind in verdünnt wäßriger Lösung über Jahre beständig.

Abb. 31

2. Quantitative Auswertung von Polythionatchromatogrammen

Versuch 118

Zweck: Potentiometrische Mikrobestimmung von Schwefelsäure.

Durchführung: Das Potential von bleisulfatbedeckten Bleielektroden, die in Schwefelsäure eingestellter Konzentration tauchten, gegen die Halbelektrode $Pb/Pb(OH)_2$, beziehungsweise die Halbelektrode $Pb/PbCrO_4$, die durch einen mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllten Stromschlüßel mit dem Meßgefäß verbunden waren, wurde gemessen. Dabei ließen sich reproduzierbare Werte nicht erzielen, auch nicht, wenn die Lösung gerührt wurde. Auch die Titration mit Bariumhydroxid unter potentiometrischer Indizierung durch die Kette $Pb/PbCrO_4/PbSO_4/Pb$, brachte keine genauen Werte.

Ergebnis: Zur Mikrobestimmung von Schwefelsäure eignet sich die Potentialmessung von Ketten, die über das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat an die Schwefelsäurekonzentration gekoppelt sind, nicht.

Versuch 119

Zweck: Rückgewinnung des Schwefels vom Chromatogramm in Form von Schwefelsäure.

Durchführung: In einem Quarzrohr wurde in einem Quarzschiffchen ein Chromatogrammstück, das mit Vanadinpentoxid bestäubt war, im Sauerstoffstrom verbrannt. Es gelang nicht, eine gleichmäßige und vollständige Verbrennung zu erzielen. Nach anfänglicher Verpuffung schwelte das Papier unter Bildung von Rauch und eines Kohlespiegels, der bis ins Absorptionsgefäß reichte. Der Versuch, die Schwelgase durch eine Rohrfüllung aus mit Vanadinpentoxid bedecktem Silikagel zu oxydieren, mißlang insofern, als die Füllung beim Abkühlen regelmäßig das Quarzrohr sprengte.

Ergebnis: Es mißlang, den Schwefel eines Chromatogrammstückes durch Verbrennung in Schwefelsäure zu überführen.

Versuch 120

Zweck: Überführung des Chromatogrammschwefels in Bariumsulfat.

Durchführung: Proben von 0.5 ml einer Kaliumthiosulfatlösung, deren Gehalt durch Jodtitration zu je 2.359 mMol bestimmt worden war, wurden auf aschefreies Papier pipettiert. Das Papier wurde nacheinander mit Silbernitrat und mit konzentrierter Kaliumacetatlösung besprüht und in Parzellantiegel gebracht. Nach dem Trocknen wurde verascht, wobei infolge des Nitratgehaltes zischende Verpuffungen auftraten. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, nach dem Verdünnen mit Wasser im Filtertiegel abgesaugt und nach dem Glühen gewogen. Die Werte waren erheblich zu niedrig. Statt der erwarteten 1.102 g Bariumsulfat wurden 0.7648 und 0.8474 g gefunden. Da der Verlust auf Zerstäubung der Asche bei der heftigen Verbrennung zurückgeführt wurde, wurden zwei weitere Proben naß verascht, bei sonst gleichartiger Behandlung. Sie lieferten die Werte 1.0596 und 1.0718 g, was als ausreichende Genauigkeit hingenommen wurde.

Ergebnis: Bei vorsichtiger Verbrennung der Chromatogrammstücke im feuchten Zustand kann der Schwefel mit geringem Verlust in Bariumsulfat übergeführt und in dieser Form isoliert werden.

3. Untersuchungen mit ^{35}S

Versuch 121

Zweck: Bestimmung der Herkunft des Schwefels aus einer W.R. mit markiertem Schwefeldioxid.

Durchführung: In einer Mikroschliffalle von 0.5 ml Inhalt wurden 0.28 ml Wasser mit markiertem Schwefeldioxid gesättigt, das in einem kleinen Gasentwickler aus 0.99 mMol Natriumsulfit durch konzentrierte Phosphorsäure freigesetzt wurde. In die Lösung wurde unter Eiskühlung eine Minute lang Schwefelwasserstoff geleitet und danach überschüssige Gase durch einen Stickstoffstrom in eine nachgeschaltete Waschflasche mit Natronlauge übergetrieben. Der Schwefel wurde durch einen kleinen Tropfen Lanthanchloridlösung gefällt und unter Benutzung der Mikrofalle als Zentrifugenglas abzentrifugiert. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wurde der Schwefel bei 100° einem Stickstoffstrom 10 Minuten lang ausgesetzt, dann mit Brom

und Wasser behandelt. Nach dem Vertreiben des Broms auf dem Wasserbad wurde mit heißer Bariumchloridlösung versetzt und immer noch in der gleichen Falle zentrifugiert und gewaschen. Das Bariumsulfat wurde auf ein Zählplättchen gespült und gewogen. Aus dem übrigen Sulfit wurde durch Bromoxydation und Bariumfällung ein Standardpräparat hergestellt. Da die Zählraten so hoch waren, daß die Totzeitkorrektur einen erheblichen Fehler eingeschleppt hätte, wurde unter Filterung mit 10 mg/qcm Al gemessen. Die Werte:

Aus	Na_2SO_3	S
mg $BaSO_4$	51.8	2.65
Imp./Min.	$1.001 \cdot 10^6$	$3.601 \cdot 10^4$

Nach der Korrektur der Selbstabsorption ergaben sich die spezifischen Aktivitäten für das Sulfit zu $2.841 \cdot 10^4$ Imp./Min. mg und für den Schwefel zu $1.402 \cdot 10^4$ Imp./Min. mg.

Ergebnis: Der Schwefel stammte zu 49% aus dem aktiven Schwefeldioxid.

Versuch 122

Zweck: Bestimmung der Herkunft des Schwefels aus einer W.R. mit markiertem Schwefelwasserstoff.

Durchführung: Das zur Verfügung stehende aktive Eisensulfid war durch Luftoxydation in Schwefel und Eisenoxid übergegangen. Der Schwefel wurde in Chloroform aufgenommen und in eine Schale filtriert wo er beim Eindunsten des Chloroforms kristallisierte. Mit dem Spatel wurden die Kristalle durch ein angeschmolzenes Trichterchern in ein Glührörchen aus Quarz gebracht und mit Ferrum reductum überschichtet. Das Röhrchen wurde evakuiert und von oben nach unten fortschreitend zum Glühen erhitzt. In schlagartiger Reaktion vereinigte sich der Schwefel mit dem Eisen, als die Hitze bis zu ihm vorgedrungen war, zu Eisensulfid. Aus diesem wurde im Gasentwickler mit halbkonzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt und einem Schwefeldioxidstrom beigemengt, der durch 0.3 ml schweflige Säure in einer eisgekühlten Mikrofalle perlte. Es dauerte 5 Minuten, bis das hartgesinterte Eisensulfid sich umgesetzt hatte, obwohl der Prozeß durch Einstellen des Entwicklers in heißes Wasser forciert wurde. Danach wurde verfahren wie

beim vorhergehenden Versuch. Das Vergleichspräparat wurde dargestellt, indem das Quarzröhrchen, an dessen Wand Teile des Eisensulfides festgebacken waren, mit Brom/Salzsäure beschickt wurde. In dem Röhrchen wurde mit Bariumchlorid gefällt und zentrifugiert. Die Werte waren:

Aus	H_2S	S
mg $BaSO_4$	5.449	1.917
Imp./Min.	$6.84 \cdot 10^5$	$5.705 \cdot 10^5$

Nach Korrektur der Selbstabsorption ergibt sich für die spezifische Aktivität des Schwefelwasserstoffes $1.255 \cdot 10^5$ Imp./Min. mg, für die des Schwefels $7.440 \cdot 10^4$ Imp./Min. mg.

Ergebnis: Der Schwefel stammte zu 59.3% aus dem aktiven Schwefelwasserstoff.

Versuch 123

Zweck: Aktivitätsanalyse der Produkte in den vom Schwefel befreiten Lösungen aus Versuch 121 und 122.

Durchführung: Die vom ersten Zentrifugieren des Schwefels stammenden Lösungen aus der W.R. mit aktivem Schwefeldioxid und aus der mit aktivem Schwefelwasserstoff wurden auf die Startlinie je eines Bogens aschefreien Chromatographiepapieres aufgetragen und mit Butanol-Eluens chromatographiert. Testchromatogramme auf diesem Papier (598 L) sind in Abb. 30, 10 und 31, 1 wiedergegeben. Nach Besprühen mit Silbernitrat wurden die Streifen der getrennten Polythionate herausgeschnitten und mit gesättigter Bariumacetatlösung getränkt. Sie wurden in neue Tiegel verbracht und noch feucht in einem schrägliegenden Quarzrohr aus dem die Abgase Natronlauge und einen Wattepfropf passieren mußten, im Sauerstoffstrom verascht. Danach wurden die Tiegel im Ofen geglüht und der Rückstand mit Salpetersäure erhitzt. Es wurde zentrifugiert, wobei die Tiegel, auf passenden Gummistopfen stehend, selbst als Gefäße dienten. Es wurde mit Wasser nachgewaschen, dann mit Ammoniak zur Lösung von Silberchlorid, und weitere dreimal mit Wasser. Nun wurde mit Alkohol auf Zählplättchen transferiert, gewogen und ausgezählt. Dabei stellte sich heraus, daß die Glasur der Tiegel der Beanspruchung nicht standgehalten und offenbar mit Bariumacetat zu Barium-

silikat reagiert hatte, was bei Versuch 119, zu dem gebrauchte, ohnehin angegriffene Tiegel Verwendung gefunden hatten, nicht bemerkt worden war. Die Werte sind aus diesem Grunde mit einem Fehler unbekannter Größe behaftet. Trotzdem werden sie hier gegeben:

S^xO_2	mg $BaSO_4$	mg/cm	Imp./Min.	Imp_0/Min.	Selbstabsorbtionsf.	Spez.Akt. Imp./Min. mg
Trithionat	1.5	0.227	112	87	98%	59
Tetrathionat	21.9	3.313	14571	$1.455 \cdot 10^4$	85%	$7.79 \cdot 10^2$
Pentathionat	7.3	1.105	2271	$2.246 \cdot 10^3$	94%	$3.27 \cdot 10^2$
Standard	51.8	7.84	968000	$1.001 \cdot 10^6$	68%	$2.841 \cdot 10^4$
H_2S^x						
Trithionat	75.4	11.42	118	93	57%	2
Tetrathionat	65.6	9.93	121150	$1.217 \cdot 10^5$	62%	$1.854 \cdot 10^3$
Pentathionat	34.1	5.16	7560	$7.535 \cdot 10^3$	77%	$2.87 \cdot 10^2$
Standard	13.2	2.0	638800	$6.533 \cdot 10^5$	92%	$5.375 \cdot 10^4$

Ergebnis: Analysenfehler unbekannter Größe machen die Werte unbrauchbar.

D. Zusammenfassung

Versuche über den Abbau von elementarem Schwefel in saurem wäßrigem Milieu erbrachten keinen Hinweis darauf, daß die Reaktion in der W.F. eine Rolle spielen könnte.

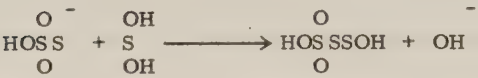
Titrimetrische Untersuchung der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Bisulfit und ihren Folgereaktionen ließ erkennen, daß der Verlauf der Umsetzung nicht so eindeutig ist, daß sich aus ihm zwingende Schlüsse auf den Mechanismus der W.R. ziehen lassen. Dabei stellte sich auch heraus, daß die Reproduzierbarkeit der Titrationsergebnisse zu wünschen übrig läßt.

Bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Lösungsmittelgemischen auf ihre Eignung zur chromatographischen Trennung der Polythionate und Polythionsäuren ließ sich zeigen, daß basische Eluentien durch Reaktionen auf dem Papier die Zusammensetzung der aufgegebenen Proben unrichtig wiedergeben. Für neutrale und schwach saure Lösungsmittel konnte allgemein eine starke Abhängigkeit der Retentionsfaktoren vom Kationengehalt der Proben und eine Neigung zur Doppelzonenbildung nachgewiesen werden. An Tetra- und Pentathionsäure wurde in solchen Lösungsmitteln eine auffallende Gleichheit der Verteilungseigenschaften festgestellt, die durch die Annahme erklärt werden kann, daß beide Substanzen als Ringe mit Anhydrid- oder Wasserstoffbrückenbindung vorliegen. In der Mehrzahl der untersuchten mineralsauren Eluentien bildeten sich ein saurer und ein neutraler Bereich aus. Die Polythionsäuren wanderten im sauren Bereich schneller, im neutralen langsamer als die Aciditätsgrenze, so daß sie an dieser kumulierten. Unter überchlorsauren Eluentien konnten endlich in den Mischungen Tetrahydrofuran/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 70/30/1/5 und n-Butanol/Aceton/Wasser/Perchlorsäure/Bariumperchlorat 50/20/30/4/10 zwei Laufmittel gefunden werden, die die Polythionate ideal trennten und von denen insbesondere das zweite erstaunlich störungsfrei arbeitete.

Mit Hilfe der gefundenen Methode konnte im Gegensatz zu Angaben der neueren Literatur Tetrathionsäure unter allen Bedingungen als Primär- und zugleich Hauptprodukt der W.R. nachgewiesen werden.

Diese Beobachtung führte zur Aufstellung des folgenden Mechanismus für die Vorgänge in der W.F.

(134)



(136)

(137)

Nebenreaktion

(146)

Schwefelbildung (schematisch)

(138)

(139)

Die Folgerung, daß in Gegenwart von Thiosulfat Pentathionat Hauptprodukt der W.R. werden muß, ließ sich durch Chromatographie bestätigen.

Auch die weitere Folgerung, daß der Schwefel, der zu Beginn einer W.R. entsteht, nicht wie die stöchiometrische Gleichung

(1)

vorschreibt, zu 33.3% aus Schwefeldioxid und zu 66.6% aus Schwefelwasserstoff herrührt, sondern daß seine Herkunft nach Gleichung (138), (139) in Richtung auf je 50% davon abweicht, ließ sich durch Einsatz markierter Ausgangsmaterialien bestätigen.

E. Literaturverzeichnis

1 C.L.BERTHOLLET, Ann.chim.phys. (1) 25, 233 (1798)

2 J.DALTON, Ein neues System des chemischen Teils der Naturwissenschaft, Bd. 2, Berlin (1812)

3 Th.THOMSON, Ann.Phil. 12, 441 (1843)

4 H.WACKENRODER, Arch.Pharm. 97, 272 (1846)

5 H.WACKENRODER, Arch.Pharm. 98, 140 (1846)

6 H.WACKENRODER, Lieb.Ann. 60, 189 (1846)

6a H.WACKENRODER, Ann.chim.phys. 20 (1847)

7 H.LUDWIG, Arch.Pharm. 51, 259 (1847)

8 F.KESSLER, Pogg.Ann. 74, 249 (1848)

9 F.KESSLER, Jhrb. 28, 108 (1848)

10 A.SOBRERO, B.SELMI, Ann.chim.phys. (3) 28, 210 (1850)

11 A.SOBRERO, B.SELMI, Lieb.Jhrb. 2, 264 (1850)

12 J.FORDOS, A.GELIS, Ann.chim.phys. (3) 28, 451 (1850)

13 J.FORDOS, A.GELIS, J.pr.Chem. 50, 83 (1850)

14 D.MENDELEJEW, J.Russ.Ges.(chem.) 2, 276 (1870)

15 D.MENDELEJEW, Ber. 3, 870 (1870)

16 J.FORDOS, A.GELIS, Ann.chim.phys. (2) 22, 60 (1848)

17 E.PLESSY, Ann.chim.phys. (1) 20, 163 (1847)

18 C.W.BLOMSTRAND, Ber. 3, 957 (1870)

19 W.SPRING, Ber. 6, 1108 (1873)

20 W.SPRING, Lieb.Ann. 199, 97 (1879)

21 J.STINGL, T.MORAWSKI, J.pr.Chem. (2) 20, 76 (1879)

22 F.KESSLER, Lieb.Ann. 200, 256 (1880)

23 W.SPRING, Lieb.Ann. 201, 377 (1880)

24 E.PFEIFFER, Arch.Pharm. (3) 14, 343 (1880)

25 T.TAKAMATSU, W.SMITH, J.chem.Soc. 37, 592 (1880)

26 T.TAKAMATSU, W.SMITH, Chem.N. 41, 290 (1880)

27 V.LEWES, J.chem.Soc. 39, 68 (1881)

28 W.SPRING, Lieb.Ann. 213, 229 (1882)

29 S.SHAW, W.SMITH, J.Chem.Soc. 43, 351 (1883)

30 T.CURTIUS, J.pr.Chem. (2) 24, 225 (1881)

31 T.CURTIUS, F.HENKEL, J.pr.Chem. (2) 37, 137 (1888)

32 H.DEBUS, J.Chem.Soc. 53, 278 (1888)

33 H.DEBUS, Lieb.Ann. 244, 76 (1888)

34 A.FOCK, K.KLYSS, Ber. 23, 2428 (1890)

35 W.R.LANG, C.M.CARSON, Proc.Chem.Soc. 21, 158 (1905)

36 W.SPRING, Rec.trav.chim.Pays.Bas. 25, 253 (1906)

37 W.SPRING, Bull.Acad.roy.Belgique 1906, 462

38 E.HEINZE, J.pr.Chem. (2) 99, 109 (1919)

39 E.H.RIESENFELD, G.W.FELD, Z.anorg.allg.Chem. 119, 225 (1921)

40 A.KURTENACKER, A.FRITSCH, J.Chem.Soc. 93, 1727 (1920)

41 A.KURTENACKER, A.FRITSCH, Z.anorg.allg.Chem. 117, 262 (1920)

42 F.FOERSTER, A.HORNIG, Z.anorg.allg.Chem. 125, 86 (1922)

43 H.BASSET, R.G.DURRANT, J.Chem.Soc. 1927, 1401

44 F.FOERSTER, E.KIRCHEISEN, Z.anorg.allg.Chem. 177, 42 (1928)

45 O.v.DEINES, H.GRASSMANN, Z.anorg.allg.Chem. 220, 337 (1934)

46 J.JANICKIS, Z.anorg.allg.Chem. 225, 177 (1935)

47 H.STAMM, H.WINTZER, Ber. 71 B, 2212 (1938)

48 H.STAMM, M.GOEHRING, Naturwiss. 27, 277 (1939)

49 H.STAMM, M.GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 242, 413 (1939)

50 N.S.NIKOLAJEW, N.A.IWANOW, K.S.AKULOWA,
J.angew.Chem. (USSR) 12, 1013 (1939)

51 H.STAMM, W.MAGERS, M.GOEHRING,
Z.anorg.allg.Chem. 244, 184 (1940)

52 J.J.SILBERMAN, J.Gen.Chem. (USSR) 10, 1257 (1940)

53 H.STAMM, O.SEIPOLD, M.GOEHRING,
Z.anorg.allg.Chem. 247, 277 (1941)

54 M.GOEHRING, H.STAMM, U.FELDMANN,
Z.anorg.allg.Chem. 250, 56 (1942)

55 H.STAMM, Chem.Ztg. 66, 560 (1942)

56 M.GOEHRING, Ber. 76B, 737 (1943)

57 M.GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 253, 304 (1947)

58 A.FAVA, Atti.ist.veneto Classe sci., mat. e nat. 109, 129 (1951)

59 M.GOEHRING, Fortschr.d.chem.Forsch. 2, 444 (1952)

60 E.WEITZ, K.SPOHN, J.SINGER, F.BECHER, K.GIELES,
Angew.Chem. 64, 166 (1952)

61 O.FOSS, Kgl.Norske Videnskab.Selskabs, Skrifter 2, 132 (1948)

62 I.V.JANITZKI, E.PATSAUKAS, Zhur.Obshchej Khim. 23, 1442 (1953)

63 A.FAVA, D.DIVO, Gazz.chim.ital. 83, 98 (1953)

64 I.V.JANITZKI, I.N.VALANCHUNAS, Sbornik,
Statej.Obshchej Khim.Akad.Nauk. (SSSR) 1, 792 (1953)

65 I.V.JANITZKI, I.N.VALANCHUNAS, Zhur.Obshchej.Khim, 24, 790 (1954)

66 I.V.JANITZKI, I.N.VALANCHUNAS, J.Gen.Chem. 67, 337 (1955)

67 M.SCHMIDT, H.HEINRICH, Angew.Chem. 70, 572 (1958)

68 H.STAMM, M.BECKE-GOEHRING, M.SCHMIDT, Angew.Chem. 72, 34 (1960)

68a E.JAEGER, Diss. Univ. München (1961)

69 A.KURTENACKER, A.BITTNER, Z.anorg.allg.Chem. 142, 119 (1924)

70 A.KURTENACKER, E.GOLDBACH, Z.anorg.allg.Chem. 166, 177 (1927)

71 A.KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart (1938)

72 T.MURAYAMA, J.Chem.Soc. Japan P.Chem. 74, 349 (1943)

73 W.FURNESS, J.Soc.Dyers and Colourists 66, 270 (1950)

74 W.FURNESS, W.C.DAVIES, Analyst 77, 697 (1952)

75 R.S.SUBRAHAMANYA, Proc.Ind.Acad.Sci. 42, 267 (1955)

76 C.BIGHI, G.TRABANELLI, Atti Acad.Sci.Ferrara 35 (1957)

77 L.CAVALLARO, C.BIGHI, G.PANCALDI, G.TRABANELLI, Ann.Chim. 48, 466 (1958)

78 F.H.POLLARD, Brit.Med.Bull. 10, 187 (1954)

79 F.H.POLLARD, J.F.W.Mc.OMIE, D.J.JONES, J.Chem.Soc. 1955, 4337

80 I.E.SCOFFONE, E.CARINI, Ricera Sci. 25, 2109 (1955)

81 C.BIGHI, G.TRABANELLI, Ann.Chim. 45, 1186 (1955)

82 C.BIGHI, G.TRABANELLI, Boll.Sci.Chim.Ind.Bologna 13, 100 (1955)

83 C.BIGHI, G.TRABANELLI, Boll.Sci.Chim.Ind.Bologna 16, 92 (1958)

84 A.IGUCHI, Bull.Chem.Soc.Japan, 31, 597 (1958)

85 A.IGUCHI, Fresenius'Z.Anal.Chem. 167, 435 (1959)

86 T.SAND, Diss. Univ. München (1961)

87 F.FEHER, J.SCHOTTEN, B.THOMAS, Z.Naturforsch. 13b, 624 (1958)

88 R.BARBIERI, M.BRUNO, J.inorg.nucl.Chem. 14, 148 (1960)

89 J.A.CHRISTIANSEN, W.DROST-HANSEN, Nature 146, 759 (1949)

90 M.B.NEIMAN, E.S.TORSUEWA, A.I.FEDOSEJEWA, P.S.SCHANTOROWITSCH, Doklady Akad.Nauk. (SSSR) 86, 317 (1952)

91 A.FAVA, D.DIVO, Gazz.chim.ital. 82, 558 (1952)

92 A.FAVA, Gazz. 83, 87 (1953)

93 H.H.VOGE, J.Am.Chem.Soc. 61, 1932 (1939)

94 R.MUXANT, B.BOSCARDIN, J.Chim.Phys. 47, 606 (1950)

95 H.B. van der HEIJDE, A.H.W.ATEN jr., J.Am.Chem.Soc. 75, 754 (1953)

96 H.B. van der HEIJDE, Silicium, Schwefel, Phosphate, Colloq.Sek.anorg., IUPAC, Münster 1954, 145 (1955)

97 H.B. van der HEIJDE, Diss. Univ. Amsterdam (1955)

98 A.I.BRODSKI, R.K.JEREMENKO, Zhur.Obshchej Khim. 24, 1142 (1954)

99 A.I.BRODSKI, R.K.JEREMENKO, Doklady Akad.Nauk.(SSSR) 95, 539 (1954)

100 R.K.JEREMENKO, A.I.BRODSKI, Zhur Obshchej Khim. 25, 1241 (1955)

101 R.K.JEREMENKO, A.I.BRODSKI, J.Gen.Chem. (USSR) 25, 1189 (1955)

102 M.GOEHRING, E.ROMMEL, Z.Naturforsch. 11b, 422 (1956)

103 V.A.LUNENOK-BURMAKINA, I.F.DJAKOWA, Ukrain.Khim.Zhur. 23, 303 (1957)

104 V.A.LUNENOK-BURMAKINA, Zhur.Obshchej Khim. 27, 311 (1957)

105 V.A.LUNENOK-BURMAKINA, J.Gen.Chem. (USSR) 27, 347 (1957)

106 E.BLASIUS, W.BURMEISTER, Z.anal.Chem. 168, 1 (1959)

107 W.BURMEISTER, Diss. T.U., Berlin (1960)

108 E.BLASIUS, W.BURMEISTER, Z.anorg.allg.Chem. 313, 248 (1962)

109 E.BLASIUS, W.BURMEISTER, G.WERMBTER, Z.anorg.allg.Chem. 313, 254 (1962)

110 F.FOERSTER, Z.anorg.allg.Chem. 141, 228 (1924)

111 F.FOERSTER, Z.anorg.allg.Chem. 144, 337 (1925)

112 F.FOERSTER, Z.anorg.allg.Chem. 177, 61 (1925)

113 F.FOERSTER, E.Th.MOMSEN, Ber. 57, 258 (1924)

114 F.FOERSTER, O.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 209, 145 (1932)

115 E.H.RIESENFELD, Z.anorg.allg.Chem. 141, 109 (1924)

116 A.R.V.MURTHY, B.S.RAO, Proc.Ind.Acad.Sci. A34, 283 (1951)

117 A.R.V.MURTHY, Nature 168, 475 (1951)

118 A.R.V.MURTHY, Proc.Ind.Acad.Sci. A36, 388, 537 (1952)

119 A.R.V.MURTHY, B.S.RAO, Proc.Ind.Acad.Sci. A35, 7, 69, 99 (1952)

120 A.R.V.MURTHY, Proc.Ind.Acad.Sci A37, 11, 17, 23 (1953)

121 W.W.MAGERS, Diss. Halle/Saale (1940)

122 A.KURTENACKER, M.KAUFMANN, Z.anorg.allg.Chem. 148, 256 (1925)

123 S.SIMON, Angew.Chem. A68, 548 (1956)

124 W.H.ZACHARIASEN, Phys.Rev. (2) 40, 113 (1960)

125 A.SIMON, R.PAETZOLD, Z. anorg.allg.Chem. 303, 39 (1960)

126 F.FOERSTER, F.LANGE, O.DROSSBACH, W.SEIDEL, Z.anorg.allg.Chem. 128, 245 (1923)

127 M.F.ALBERTSON, J.P.Mc. REYNOLDS, J.Am.Chem.Soc. 65, 1690 (1943)

128 W.BILTZ, M.BRÄUTIGAM, Z.anorg.allg.Chem. 162, 49 (1927)
129 M.GOEHRING, K.D.WIEBUSCH, Z.anorg.allg.Chem. 157, 277 (1943)
130 DESTREE u. Co., D.R.P. 208633 (1909)
131 E.C.MARBURG, D.R.P. 380756 (1923)
132 F.RUSBERG, B.P. 197898 (1923)
133 J.J.SILBERMAN, W.M.FRIEDMAN, J.Gen.Chem.(USSR) 11, 363 (1941)
134 J.J.SILBERMAN, W.M.FRIEDMAN, J.Gen.Chem.(USSR) 16, 309 (1946)
135 I.G.-Farben, D.R.P. 527956 (1931)
136 F.MARTIN, L.METZ, Z.anorg.allg.Chem. 127, 83 (1923)
137 F.FOERSTER, K.CENTNER, Z.anorg.allg.Chem. 157, 45 (1926)
138 A.H.W.ATEN, Z.f.phys.Chem. 88, 321 (1914)

Lebenslauf

Am 4. März 1932 wurde ich, Kurt Steinle, als Sohn des 1936 verstorbenen Staatsbankinspektors Hubert Steinle und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Wanner, in Augsburg geboren.

Vom April 1938 bis Juli 1942 besuchte ich die Volksschule und anschließend das humanistische Gymnasium bei St. Anna in Augsburg, wo ich im Herbst 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1951/52 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften mit Hauptfach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo ich am 18. Februar 1955 die Diplom-Vorprüfung und am 27. September 1957 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung für Studierende der Chemie ablegte.

In der Zeit vom Oktober 1957 bis zum Februar 1962 war ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.